

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/083695 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07F 9/00**, (74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Ludwigsplatz 4, 9/572, 9/74, 9/92 67059 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03543 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 28. März 2002 (28.03.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 15 689.8 29. März 2001 (29.03.2001) DE
101 41 494.3 24. August 2001 (24.08.2001) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **AHLERS, Wolfgang** [DE/DE]; Brauereistrasse 3, 67549 Worms (DE). **PA-CIELLO, Rocco** [US/DE]; Seebacherstr. 70, 67098 Bad Dürkheim (DE). **VOGT, Dieter** [DE/NL]; Den Dolech 2, STW 4.34, Postbus 513, 5600 MB Eindhoven (NL). **HOFMANN, Peter** [DE/DE]; Mittlerer Rainweg 15, 69118 Heidelberg (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIGANDS FOR PNICOGEN CHELATE COMPLEXES WITH A METAL OF SUBGROUP VIII AND USE OF THE COMPLEXES AS CATALYSTS FOR HYDROFORMYLATION, CARBONYLATION, HYDROCYANATION OR HYDROGENATION

(54) Bezeichnung: LIGANDEN FÜR PNICOGENCHELATKOMPLEXE MIT EINEM METALL DER VIII. NEBENGRUPPE UND VERWENDUNG DER KOMPLEXE ALS KATALYSATOREN FÜR HYDROFORMYLIERUNG, CARBONYLIERUNG, HYDROCYANIERUNG ODER HYDRIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to pnicoген chelate compounds that have two groups, which contain pnicoген atoms, and are bound to one another via an xanthene-like or triptycene-like molecular skeleton. At least one pyrrole group is covalently bound via its nitrogen atom to each pnicoген atom. The invention also relates to catalysts consisting of a complex of a metal from subgroup VIII with at least one pnicoген compound serving as a ligand, and to a method for hydroformylating olefins.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Pnicogenchelatverbindungen, die zwei Pnicogenatome enthaltende Gruppen haben, welche über ein Xanthen-artiges oder Triptycen-artigen Molekülgerüst miteinander verbunden sind und wobei an jedes Pnicogenatom mindestens eine Pyrrolgruppe über deren Stickstoffatom kovalent gebunden ist, Katalysatoren aus einem Komplex eines Metalls aus der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer Pnicogenchelatverbindung als Liganden sowie ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen.



WO 02/083695 A1

LIGANDEN FÜR PNICOGENCHELATKOMPLEXE MIT EINEM METALL DER VIII. NEBENGRUPPE UND VERWENDUNG DER KOMPLEXE ALS KATALYSATOREN FÜR HYDROFORMYLIERUNG, CARBNONYLIERUNG, HYDROCYANIERUNG ODER HYDRIERUNG

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pnicogenchelateverbindungen, Katalysatoren umfassend Pnicogenchelatkomplexe mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, die als Liganden mindestens eine Pnicogenchelateverbindung der

- 10 Formel I enthalten, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und/oder Alkoholen durch die Hydroformylierung von C₃-bis C₂₀-Olefinen unter Verwendung dieser Katalysatoren. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, umfassend die Hydroformylierung von Buten, eine Al-
- 15 dolkondensation der so erhaltenen Hydroformylierungsprodukte und die katalytische Hydrierung der Kondensationsprodukte.

Seit der Entdeckung der Hydroformylierungsreaktion durch Otto Roelen im Jahre 1938 hat sich die Hydroformylierung zu dem Para-

20 beispiel der Anwendung der Homogenkatalyse mittels organometallischer Katalysatoren im industriellen Maßstab entwickelt. So werden auf Basis homogen katalysierter Hydroformylierungsverfahren weltweit mehrere Millionen Tonnen Aldehyde und/oder Alkohole produziert. Als Katalysatoren werden hierzu hauptsächlich Kobalt-

- 25 und Rhodiumcarbonylverbindungen eingesetzt, die gegebenenfalls mittels anderer Liganden, z. B. Triphenylphosphinliganden, hinsichtlich ihrer Reaktivität und Selektivität modifiziert sein können. Für die Herstellung von C₃-C₅-Aldehyden aus linearen Olefinen mit endständiger Doppelbindung („ α -Olefine“) ist der
- 30 Einsatz modifizierter Rhodiumcarbonylverbindungen inzwischen die Methode der Wahl, wohingegen für die Herstellung längererkettiger Aldehyde und/oder Alkohole immer noch die Kobaltcarbonyl-katalysierte Hydroformylierung in Gebrauch ist, obgleich die Kobalt-Katalyse im Vergleich zur Katalyse mit ligand-modifizierten
- 35 Rhodiumverbindungen den Nachteil hat, dass bei höherem Druck gearbeitet werden muss.

Der Grund hierfür ist im unterschiedlichen katalytischen Verhalten dieser Katalysatormetalle zu suchen: Gerade bei der Herstel-

- 40 lung längererkettiger Aldehyde dienen oftmals technisch verfügbare Olefingemische als Ausgangsmaterial, die sowohl endständige als auch interne Olefine beinhalten. Bei der Hydroformylierung endständiger Olefine können sich, je nach Ort der Anlagerung des CO-Moleküls an die Doppelbindung lineare Aldehyde, auch als n-Alde-
- 45 hyde bezeichnet, oder verzweigte Aldehyde, auch als iso-Aldehyde bezeichnet, bilden, wobei in der Regel ein möglichst hoher n-Anteil der Aldehyde im Reaktionsgemisch erwünscht ist. Während

2

das Rhodium-Triphenylphosphin-Katalysatorsystem zu hohen n-Selektivitäten bei der Bildung kurzkettiger Aldehyde führt, konnte sich dieses System für die Hydroformylierung längerkettiger Olefine nicht in gleicher Weise etablieren. Ein Grund hierfür ist

5 zum einen die vom Rhodium-Katalysator bewirkte Isomerisierung endständiger Doppelbindungen zu internen Doppelbindungen, die unter den Bedingungen der Hydroformylierungsreaktion in nennenswertem Umfang stattfindet, zum anderen die mangelnde Hydroformylierungsaktivität des Rhodium-Triphenylphosphin-Katalysators be-

10 züglich interner Doppelbindungen.

Die Hydroformylierung längerkettiger Olefine ist im Hinblick auf die Herstellung von Weichmacheralkoholen (Alkohole zur Herstellung von Ester-Weichmachern) und Tensidalkoholen von großer wirtschaftlicher Bedeutung. So werden zur Modifizierung der thermoplastischen Eigenschaften einer Vielzahl großtechnisch wichtiger Produkte, wie speziell Kunststoffe, aber auch Lacke, Beschichtungsmittel, Dichtungsmassen etc. in großen Mengen sogenannte Weichmacher eingesetzt. Eine wichtige Klasse von Weichmachern

15 sind die Ester-Weichmacher, zu denen unter anderem Phthalsäureester, Adipinsäureester, Trimellithsäureester, Phosphorsäureester etc. zählen. Zur Herstellung von Ester-Weichmachern mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften besteht ein Bedarf an Weichmacheralkoholen mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, die zu einem

20 geringen Grad verzweigt sind (sogenannte semilinearer Alkohole), und an entsprechenden Gemischen davon. Dazu zählt insbesondere 2-Propylheptanol und es enthaltende Alkoholgemische.

Die DE-A-100 03 482 beschreibt ein integriertes Verfahren zur

30 Herstellung von C₉-Alkoholen und C₁₀-Alkoholen aus Buten und Butan enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffgemischen, bei dem man unter anderem das Kohlenwasserstoffgemisch einer Hydroformylierung unterzieht und die dabei erhaltenen C₅-Aldehyde einer Aldolkondensation und anschließenden katalytischen Hydrierung zu C₁₀-Alkoholen unterzieht.

35

Wie eingangs ausgeführt kommt es bei der Hydroformylierung von Olefinen mit mehr als 2 C-Atomen aufgrund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde. Zusätzlich kann es auch zu

40 einer Doppelbindungsisomerisierung kommen, d. h. zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position und umgekehrt. Bei der Herstellung von 2-Propylheptanol oder von Alkoholgemischen mit hohem Anteil von 2-Propylheptanol durch Hydroformylierung von Buten und anschließender Aldolkondensation

45 kann es somit bei der Hydroformylierung leicht nicht nur zur Bildung von n-Valeraldehyd, sondern auch von unerwünschten Produk-

3

taldehyden kommen, wodurch das gesamte Verfahren wirtschaftlich benachteiligt wird.

Werden zur Hydroformylierung technische Gemische, beispielsweise
5 C₄-Schnitte eingesetzt, die in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen als auch aus Steamcrackern zur Verfügung stehen und die im Wesentlichen aus einem Gemisch von 1-Buten und 2-Buten sowie im Allgemeinen Butan bestehen, so muss der eingesetzte Hydroformylierungskatalysator möglichst selektiv die Hydroformylierung terminaler Olefine (1-Buten) ermöglichen und/oder zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position befähigt sein. An der Bereitstellung solcher Hydroformylierungskatalysatoren besteht auch allgemein ein großes technisches Interesse.

15 Aufgrund der vorstehend geschilderten Problematik führte dies in jüngster Zeit zu intensiven Forschungsarbeiten zur Entwicklung neuer Liganden, neuer Katalysatorsysteme und Verfahren zur Hydroformylierung langkettiger und/oder interner Olefine.

20 WO 95/30680 und van Leeuwen et al., *Organometallics* 14, 3081 (1995) beschreiben Chelatphosphine mit Xanthen-Rückgrat, deren Anwendung bei der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung endständiger Olefine zu hohen n-Selektivitäten führt. Für die Hydroformylierung interner Olefine sind diese Katalysatorsysteme jedoch nicht geeignet.

Börner et al., *Angew. Chem.* 112, 1694 (2000) berichten über die Hydroformylierung interner, linearer Olefine mit Hilfe von mit
30 Bisphenolmonoether-monophosphonit-modifizierten Rhodiumkatalysatoren. Die mit diesem Verfahren erzielte n-Selektivität von 35 bis 48 % ist gering.

Van Leeuwen et al., *Organometallics* 18, 4765 (1999), erzielten
35 bei der Umsetzung interner Olefine mit Rhodiumkatalysatoren, welche mittels eines mit zwei Phenoxaphosphin-Gruppen substituierten Xanthen-Chelatphosphin-Liganden modifiziert waren, nach 17 Stunden einen maximalen Olefinumsatz von 67 %.

40 US-A 3816452 betrifft die Herstellung unterschiedlich substituierter Pyrrolyl-mono-phosphane und deren Verwendung als Flammenschutzmittel.

K. G. Moloy et al., *J. Am. Chem. Soc.* 117, 7696 (1995) beschreibt
45 die Herstellung, elektronische und Komplexbildungs-Eigenschaften von Bis-(dipyrrolylphosphino)ethan.

4

Herstellung und physiko-chemische Eigenschaften von Platinkomplexen dieses Liganden sind Gegenstand des Artikels von Smith et al., Organometallics 19, 1427 (2000). Eine konkrete Anwendung dieser Verbindungen und ihrer Metallkomplexe für katalytische Zwecke wird nicht erwähnt.

- Trzeciak et al. verwenden Trispyrrolylphosphan-Rhodium-Komplexe zur Hydrierung von Arenen (J. Organomet. Chem. 552, 159 (1998)) und für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung (J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1831 (1997)). Bei der Hydroformylierung von 1-Hexen werden in erheblichem Umfang Nebenprodukte, die durch die Isomerisierung von 1-Hexen zu 2-Hexen entstanden sind, gefunden. Gemäß den Darlegungen von Trzeciak et al. in J. Organomet. Chem. 575, 87 (1999) sind Rhodium-Komplexe, die als Liganden Diphenyl-2-hydroxy-phenyl-phosphan und Tris-pyrrolyl-phosphan enthalten, bei der Hydroformylierung praktisch inaktiv. C. R. Acad. Sci., Série IIc, 235 (1999) betrifft die Hydroformylierung von Vinylsilanen mittels Trispyrrolylphosphan-modifizierten Rhodiumkatalysatoren.

- Die WO 00/56451 betrifft am Phosphoratom unter anderem mit Pyrrolderivaten substituierte, cyclische Oxaphosphorine und die Verwendung dieser als Liganden in Katalysatoren zur Hydroformylierung.

- J. Shen et al. beschreiben in Organometallics 1998, 17, S. 3000-3005 kalorimetrische Studien an Diphosphin-Chelatliganden, wobei unter anderem Hydrazid-verbrückte Diphenylphosphine und Alkylen-verbrückte Dipyrrolphosphine eingesetzt werden.

- H. Brunner und H. Weber beschreiben in Chem. Ber. 118, S. 3380-3395 (1985) optisch aktive Aminophosphane und deren Einsatz in der enantioselektiven Hydrosilylierung. Diese Liganden werden durch Kondensation von 2-Pyrrolcarbaldehyd bzw. 2-Acetylpyrrol mit 1-Phenylethylamin und gegebenenfalls weiteren Folgereaktionen hergestellt und können Pyrrolstickstoff-phosphonierte Gruppen aufweisen.

- Die WO 01/58589 beschreibt Verbindungen des Phosphors, Arsens und des Antimons, basierend auf Diaryl-anellierten Bicyclo[2.2.2]-Grundkörpern und Katalysatoren, die diese als Liganden enthalten. Dabei können an das Atom der 5. Hauptgruppe prinzipiell auch Hetarylreste gebunden sein.

- Die DE-A-100 23 471 beschreibt ein Verfahren zur Hydroformylierung unter Einsatz eines Hydroformylierungskatalysators, der wenigstens einen Phosphinliganden umfasst, der zwei Triarylphos-

5

phingruppen aufweist, wobei jeweils ein Arylrest der beiden Triarylphosphingruppen über eine Einfachbindung an eine nichtaromatische 5- bis 8-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische verbrückende Gruppe gebunden ist. Dabei können die Phosphoratome
5 als weitere Substituenten unter anderem auch Hetarylgruppen aufweisen.

Die deutsche Patentanmeldung P 100 46 026.7 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, bei dem man als Katalysator einen Komplex
10 auf Basis einer Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden einsetzt, wobei diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- oder Sb-Atom und wenigstens zwei weitere Heteroatome aufweisende Gruppen gebunden an ein Xanthen-artiges Molekülgerüst aufweist.

15

US-A 5,710,344 betrifft die Hydroformylierung von Olefinen mittels Rhodiumkatalysatoren, die mit Chelatphosphordiamidit-Liganden mit Bisphenol- oder Bisnaphthol-Rückgrat und deren Phosphoratome unsubstituierte Pyrrolyl-, Imidazolyl- oder Indo-
20 lylgruppen tragen können, modifiziert sind.

Gimbert et al., J. Org. Chem. 64, 3493 (1999) berichten über Kobaltkomplexe mit N-Methyl-verbrückten Bis-pyrrolyl-phosphinen und deren Einsatz als Reagenzien bei der Pauson-Khand-Reaktion.

25

Benincori et al. beschreiben die Herstellung von 3,3'-Dimethyl-1,1'-bis(diphenylphosphino)-2,2'-bisindol und einen Komplex dieser Verbindung mit Palladium sowie verschiedenerlei physiko-chemische Eigenschaften dieser Verbindungen.

30

Chirale Katalysatorsysteme aus Komplexen dieser Verbindungen mit einem Übergangsmetall zur Durchführung stereokontrollierter Reduktionen und Isomerisierungen sind Gegenstand von WO 96/01831.

35 EP-A 754 715 betrifft Komplexe von Alkylen-verbrückten Di(pyrrolyl-phenyl-phosphinen) mit einem Gruppe VIII-Metall und die Verwendung dieser Komplexe als Katalysatoren zur Herstellung von Polyketonen.

40 Van Leeuwen et al., Organometallics 19, 2504 (2000) beschreiben die Synthese von Phosphordiamid-Chelatliganden mit Bisphenol- oder Xanthen-Rückgrat, deren Diamid-Einheit durch Biuret-Gruppen gebildet wird, sowie die katalytischen Eigenschaften der Rhodium-Komplexe dieser Verbindungen bei der Hydroformylierung.

45

WO 98/42716 betrifft ein Syntheseverfahren zur Herstellung von 2,2'-Bis-phosphino-1,1'-binaphthyl-Liganden, deren Phosphoratome

Pyrrolyl-Gruppen tragen.

DE-A 199 13 352 betrifft am Phosphoratom mit Pyrrolderivaten substituierte, cyclische Oxaphosphorine und die Verwendung dieser
5 Liganden in Katalysatoren zur Hydroformylierung.

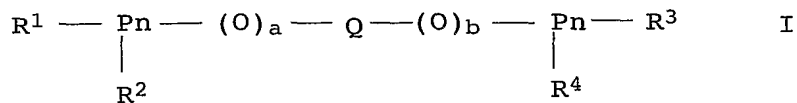
Die WO-A-99/52915 beschreibt chirale phosphoratomhaltige Liganden auf Basis von bicyclischen Verbindungen von carbocyclischen und heterocyclischen 5- bis 6-atomigen Verbindungen. Dabei sind die
10 den Bicyclus bildenden aromatische Ringe über eine Einfachbindung zwischen zwei Ringkohlenstoffatomen miteinander verknüpft.

WO 99/52632 betrifft ein Verfahren zur Hydrocyanierung unter Verwendung phosphorhaltiger Chelatliganden mit u. a. 1,1'-Bis-
15 phenol- oder 1,1'-Bisnaphthol-Rückgrat, in denen das Phosphoratom mit Pyrrolgruppen substituiert sein kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, geeignete Liganden zur Verfügung zu stellen, die die Hydroformy-
20 lierung längerkettiger, endständiger oder interner Olefine oder von technischen Gemischen aus Olefinen mit endständiger und interner Doppelbindung, z. B. 1-Buten/2-Buten-Gemische, zu Aldehydprodukten mit hoher Linearität bei gutem Umsatz ermöglichen. Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes
25 Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol zur Verfügung zu stellen.

Dementsprechend wurden Pnicogenchelateverbindungen der allgemeinen Formel I

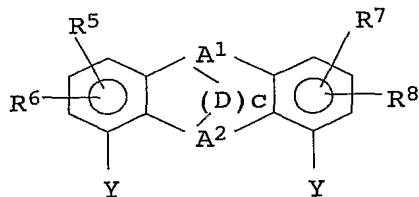
30



35 in der

Q eine Brückengruppe der Formel

40



45 ist,

worin

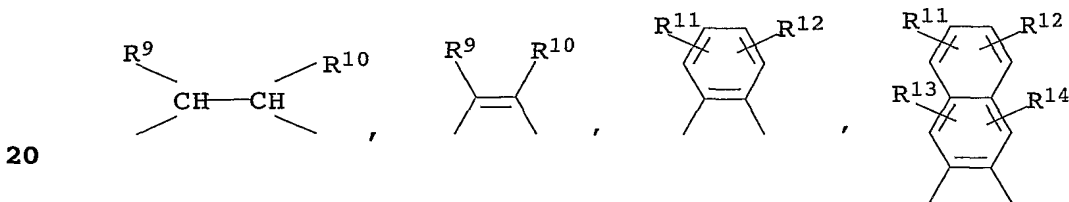
A¹ und A² unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR^dRe stehen, wobei

5

R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

10 R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

15 D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen



ist, in denen

25 R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C₃- bis C₄-Alkylenbrücke verbunden sind,

30 R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E²E³+X⁻, Acyl oder Nitro stehen,

35 c 0 oder 1 ist,

Y eine chemische Bindung darstellt,

40 R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f, COO⁻M⁺, SO₃R^f, SO₃⁻M⁺, NE¹E², NE¹E²E³+X⁻, Alkylen-NE¹E²E³+X⁻, OR^f, SR^f, (CHR^gCH₂O)_xR^f, (CH₂N(E¹))_xR^f, (CH₂CH₂N(E¹))_xR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

45 worin

8

R^f , E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

5 R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

10

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht,

oder

15 R^5 und/oder R^7 zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen,

a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten

20

Pn für ein Pnicogenatom ausgewählt aus den Elementen Phosphor, Arsen oder Antimon steht,

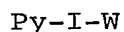
und

25

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander für Hetaryl, Hetaryloxy, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy oder eine NE^1E^2 -Gruppe stehen, mit der Maßgabe, dass R^1 und R^3 über das Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppen sind oder

30 worin R^1 gemeinsam mit R^2 und/oder R^3 gemeinsam mit R^4 eine mindestens eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppe enthaltende zweibindige Gruppe E der Formel

35



worin

40 Py eine Pyrrolgruppe ist,

I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^hR^i steht,

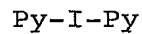
45 W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl oder Hetaryloxy steht,

und

R^h und R^i unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

5

oder eine über die Stickstoffatome an das Pnicogenatom Pn gebundene Bispyrrolgruppe der Formel



10

bilden,

gefunden.

15 In einer speziellen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Pnicogenchelatverbindungen, bei denen eine substituierte und/oder in ein anelliertes Ringsystem integrierte Pyrrolgruppe über ihr pyrrolisches Stickstoffatom kovalent mit dem Pnicogenatom verknüpft ist.

20

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Katalysatoren, umfassend Pnicogenchelatkomplexe mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, die als Liganden mindestens eine Pnicogenchelatverbindung der allgemeinen Formel I ent-

25 halten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten und spe-

30

ziell ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und/oder Alkoholen durch die Hydroformylierung von C_3 - C_{20} -Olefinen, vorzugsweise von C_4 - C_{20} -Olefinen, bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur mittels CO/H_2 -Gemischen in Gegenwart einer homogen im Reaktionsmedium gelösten Metallkomplexverbindung eines Metalls

35

der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Katalysator und von freiem Liganden, in dem man als Katalysator Pnicogenchelatkomplexe und als freien Liganden Pnicogenchelatverbindungen der allgemeinen Formel I einsetzt.

40

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, das die Hydroformylierung von Buten, eine Aldolkondensation der so erhaltenen Hydroformylierungsprodukte und die anschließende Hydrierung der Kondensationsprodukte umfasst, wobei als Hydroformylierungskatalysator ein Kom-

45

plex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einer Pnicogenchelatverbindung der allgemeinen Formel I als Liganden

eingesetzt wird.

- Für den Zweck der Erläuterung der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen.
- 5 Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugterweise C₁-C₁₂-Alkyl-, besonders bevorzugt C₁-C₈-Alkyl- und ganz besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl,
- 10 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl,
- 15 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl, Nonyl, Decyl.
- 20 Der Ausdruck „Alkyl“ umfasst auch substituierte Alkylgruppen, welche im allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE¹E², NE¹E²E³⁺, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H und Sulfonat, tragen können.
- 25 Der Ausdruck „Alkylen“ im Sinne der vorliegenden Erfindung steht für geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.
- 30 Der Ausdruck „Cycloalkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C₅- bis C₇-Cycloalkylgruppen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, die im Falle einer Substitution, im allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders
- 35 bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy und Halogen, tragen können.
- Der Ausdruck „Heterocycloalkyl“ im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1 oder
- 40 2 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im Falle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2 oder 3,
- 45 vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Aryl, COOR^f, COO-M⁺ und NE¹E², bevorzugt Alkyl, tragen können. Beispielhaft für solche heterocycloaliphatischen

11

tischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl-, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuran-yl, Tetra-
 5 hydropyran-yl, Dioxan-yl genannt.

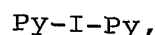
Der Ausdruck „Aryl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Arylgruppen, und steht vorzugsweise für Phenyl, Toly-yl, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Fluor-
 10 enyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Naphthacenyl, besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl, wobei diese Arylgruppen im Falle einer Substitution im allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat,
 15 Trifluormethyl, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Nitro, Cyano oder Halogen, tragen können.

Der Ausdruck „Hetaryl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder substituierte, heterocycloaromatische
 20 Gruppen, vorzugsweise die Gruppen Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, sowie die Untergruppe der „Pyrrolgruppe“, wobei diese heterocycloaromatischen Gruppen im Falle einer Substitution im allgemeinen 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Carboxyl,
 25 Carboxylat, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen können.

Der Ausdruck „Pyrrolgruppe“ steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für eine Reihe unsubstituierter oder substituierter, heterocycloaromatischer Gruppen, die strukturell vom Pyrrolgrundgerüst abgeleitet sind und ein pyrrolisches Stickstoffatom im Heterocyclus enthalten, das kovalent mit anderen Atomen, beispielsweise einem Pnicogenatom, verknüpft werden kann. Der Ausdruck „Pyrrolgruppe“ umfasst somit die unsubstituierten oder
 35 substituierten Gruppen Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Purinyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,3,4-Triazolyl und Carbazolyl, die im Falle einer Substitution im allgemeinen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Acyl,
 40 Carboxyl, Carboxylat, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen können.

Dementsprechend umfasst der Ausdruck „Bispyrrolgruppe“ im Sinne der vorliegenden Erfindung zweibindige Gruppen der Formel

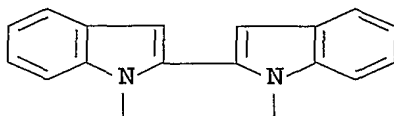
45



12

die zwei durch direkte chemische Bindung oder Alkylen-, Oxa-, Thio-, Imino-, Silyl oder Alkyliminogruppen vermittelte Verknüpfung, verbundene Pyrrolgruppen enthalten, wie die Bisindoldiyl-Gruppe der Formel

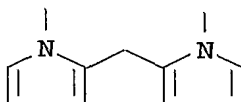
5



10

als Beispiel für eine Bispyrrolgruppe, die zwei direkt verknüpfte Pyrrolgruppen, in diesem Falle Indolyl, enthält, oder die Bispyrroldiyl-methan-Gruppe der Formel

15



- 20 als Beispiel für eine Bispyrrolgruppe, die zwei über eine Methylen-Gruppe verknüpfte Pyrrolgruppen, in diesem Falle Pyrrolyl, enthält. Wie die Pyrrolgruppen können auch die Bispyrrolgruppen unsubstituiert oder substituiert sein und im Falle einer Substitution pro Pyrrolgruppeneinheit im Allgemeinen 1, 2
- 25 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen, wobei bei diesen Angaben zur Anzahl möglicher Substituenten die Verknüpfung der Pyrrolgruppeneinheiten durch direkte chemische Bin-
- 30 dung oder durch die mittels der vorstehend genannten Gruppen vermittelte Verknüpfung nicht als Substitution betrachtet wird.

- Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer
- 35 Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C_1 - C_4 -Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

40

Die obigen Erläuterungen zu den Ausdrücken „Alkyl“, „Cycloalkyl“, „Aryl“, „Heterocycloalkyl“ und „Hetaryl“ gelten entsprechend für die Ausdrücke „Alkoxy“, „Cycloalkoxy“, „Aryloxy“, „Heterocycloalkoxy“ und „Hetaryloxy“.

45

Der Ausdruck „Acyl“ steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für Alkanoyl- oder Aroylgruppen mit im Allgemeinen 2 bis 11, vorzugs-

13

weise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise für die Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Pentanoyl-, Hexanoyl-, Heptanoyl-, 2-Ethylhexanoyl-, 2-Propylheptanoyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Gruppe.

- 5 Die Gruppen NE^1E^2 und NE^4E^5 stehen vorzugsweise für N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diisopropylamino, N,N-Di-n-butylamino, N,N-Di-t.-butylamino, N,N-Dicyclohexylamino oder N,N-Diphenylamino.
- 10 Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.
- M^+ steht für ein Kationäquivalent, d. h. für ein einwertiges Kation oder den einer positiven Einfachladung entsprechenden Anteil
- 15 eines mehrwertigen Kations. Das Kation M^+ dient lediglich als Gegenion zur Neutralisation negativ geladener Substituentengruppen, wie der COO^- oder der Sulfonat-Gruppe und kann im Prinzip beliebig gewählt werden. Vorzugsweise werden deshalb Alkalimetall-, insbesondere Na^+ , K^+ , Li^+ -Ionen oder Onium-Ionen, wie Ammonium-,
- 20 Mono-, Di-, Tri-, Tetra-Alkyl-ammonium-, Phosphonium-, Tetra-Alkyl-phosphonium oder Tetra-Aryl-phosphonium-Ionen verwendet.

- Entsprechendes gilt für das Anionäquivalent X^- , das lediglich als Gegenion positiv geladener Substituentengruppen, wie den
- 25 Ammoniumgruppen, dient und beliebig gewählt werden kann unter einwertigen Anionen und den einer negativen Einfachladung entsprechenden Anteilen eines mehrwertigen Anions, wobei im Allgemeinen Halogenid-Ionen X^- bevorzugt sind, insbesondere Chlorid und Bromid.
- 30 Die Werte für x stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 240, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 3 bis 120.

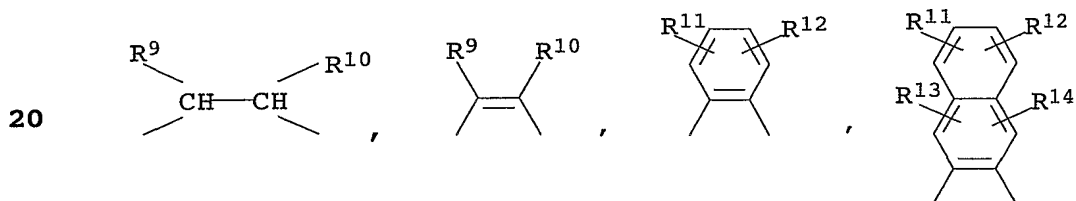
- Kondensierte Ringsysteme können durch Anellierung verknüpfte (an-
- 35 kondensierte) aromatische, hydroaromatische und cyclische Verbindungen sein. Kondensierte Ringsysteme bestehen aus zwei, drei oder mehr als drei Ringen. Je nach der Verknüpfungsart unterscheidet man bei kondensierten Ringsystemen zwischen einer ortho-Anellierung, d. h. jeder Ring hat mit jedem Nachbarring jeweils
- 40 eine Kante, bzw. zwei Atome gemeinsam, und einer peri-Anellierung, bei der ein Kohlenstoffatom mehr als zwei Ringen angehört. Bevorzugt unter den kondensierten Ringsystemen sind ortho-kondensierte Ringsysteme.
- 45 γ stellt eine chemische Bindung, also den Anknüpfungspunkt der Brückengruppe Q an die Gruppen -O-, oder im Falle wenn a und/oder

14

b gleich 0 ist, an die Gruppen PnR^1R^2 bzw. PnR^3R^4 dar.

In der Brückengruppe Q können die Gruppen A^1 und A^2 im Allgemeinen unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei die Substituenten R^a , R^b und R^c im Allgemeinen unabhängig voneinander die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl haben können, wohingegen die Gruppen R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden können.

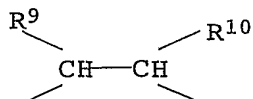
D ist eine zweibindige Brückengruppe, die im Allgemeinen ausgewählt ist aus den Gruppen



in denen R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - C_4 -Alkylengruppe verbunden sind und R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH , Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- $\text{len-NE}^1\text{E}^2\text{E}^3+\text{X}^-$, Aryl oder Nitro stehen können. Vorzugsweise stehen die Gruppen R^9 und R^{10} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder Carboxylat und die Gruppen R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxylat, Sulfonat oder C_1 - C_8 -Aryl. Besonders bevorzugt stehen R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für Wasserstoff. Für den Einsatz in einem wässrigen Reaktionsmedium sind solche Pnicogenchelateverbindungen bevorzugt, in denen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 der Gruppen R^{11} , R^{12} , R^{13} und/oder R^{14} für eine COO-Me^+ , eine SO_3-M^+ oder eine $\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^3+\text{X}^-$ -Gruppe stehen, wobei M^+ und X^- die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Besonders bevorzugte Brückengruppen D sind die Ethylengruppe

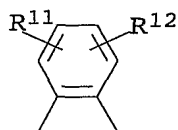
15



5

und die 1,2-Phenylengruppe

10



- Wenn R^d mit einer weiteren Gruppe R^d oder R^e mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bildet, d. h. der Index c ist in diesem Falle gleich 1, ergibt es sich zwangsläufig, dass sowohl A^1 als auch A^2 eine CR^dR^e -Gruppe sind und die Brückengruppe Q in diesem Falle ein Triptycen-artiges Kohlenstoffgerüst hat.
- Bevorzugte Brückengruppen Q sind außer denen mit Triptycen-artigem Kohlenstoffgerüst solche, in denen der Index c für 0 steht und die Gruppen A^1 und A^2 ausgewählt sind aus den Gruppen O, S und CR^dR^e , insbesondere unter O, S, der Methylengruppe ($R^d = R^e = H$), der Dimethylmethylengruppe ($R^d = R^e = CH_3$), der Di-n-propyl-methylengruppe ($R^d = R^e = n\text{-Propyl}$) oder der Di-n-butylmethylengruppe ($R^d = R^e = n\text{-Butyl}$). Insbesondere sind solche Brückengruppen Q bevorzugt, in denen A^1 von A^2 verschieden ist, wobei A^1 bevorzugt eine CR^dR^e -Gruppe und A^2 bevorzugt eine O- oder S-Gruppe, besonders bevorzugt eine Oxagruppe O ist.
- Besonders bevorzugte Brückengruppen Q sind somit solche, die aus einem Triptycen-artigen oder Xanthen-artigen ($A^1:CR^dR^e$, $A^2:O$) Gerüst aufgebaut sind.
- Die Substituenten R^5 , R^6 , R^7 und R^8 stehen im Allgemeinen für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl. Bevorzugt stehen R^5 und R^7 für Wasserstoff und R^6 und R^8 für C_1 - C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl. Es versteht sich von selbst, dass die nicht mit Substituenten besetzten Positionen der Phenylringe der Brückengruppe Q ein Wasserstoffatom tragen.

- Da die Substituenten R^5 , R^6 , R^7 und R^8 in der Regel, außer einem Einfluss auf die Löslichkeit, praktisch keinen Beitrag zur katalytischen Aktivität der aus den erfindungsgemäßen Pnicogenchelatligen hergestellten Katalysatoren leisten, stehen R^5 , R^6 , R^7

16

und R⁸ bevorzugt für Wasserstoff.

- Wenn R⁵ und/oder R⁷ für ein ankondensiertes, also anelliertes, Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, COOR^f, Alkoxycarbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring insgesamt 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf.
- 15 Ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Pnicogenchelatverbindungen in einem wässrigen Hydroformylierungsmedium vorgesehen, steht wenigstens einer der Reste R⁵, R⁶, R⁷ und/oder R⁸ für eine polare (hydrophile) Gruppe, wobei dann in der Regel bei der Komplexbildung mit einem Gruppe VIII Metall wasserlösliche Pnicogenchelatkomplexe resultieren. Bevorzugt sind die polaren Gruppen ausgewählt unter COOR^f, COO-M⁺, SO₃R^f, SO₃-M⁺, NE¹E², Alkylen-NE¹E², NE¹E²E³+X⁻, Alkylen-NE¹E²E³+X⁻, OR^f, SR^f, (CHR^gCH₂O)_xR^f oder (CH₂CH₂N(E¹))_xR^f, worin R^f, E¹, E², E³, R^g, M⁺, X⁻ und x die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.
- 25 Die Brückengruppe Q ist über die chemische Bindung Y entweder direkt oder über eine Oxagruppe O mit den Gruppen PnR¹R² bzw. PnR³R⁴ verbunden.
- 30 Pn steht für ein Atom aus der Pnicogengruppe, ausgewählt aus Phosphor, Arsen oder Antimon. Besonders bevorzugt steht Pn für Phosphor.
- Die einzelnen Pnicogenatome Pn der erfindungsgemäßen Pnicogenchelatverbindungen sind jeweils über zwei kovalente Bindungen mit zwei Substituenten R¹ und R² bzw. R³ und R⁴ verbunden, wobei die Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Hetaryl, Hetaryloxy, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy oder eine NE¹E²-Gruppe stehen können, mit der Maßgabe, dass R¹ und R³ über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppen sind. Vorteilhaft stehen auch die Substituenten R² und/oder R⁴ für über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppen. Weiterhin vorteilhaft kann der Substituent R¹ gemeinsam mit dem Substituenten R² oder der Substituent R³ gemeinsam mit dem Substituenten R⁴ oder der Substituent R¹ gemeinsam mit dem Substituenten R² und der

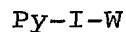
17

Substituent R^3 gemeinsam mit dem Substituenten R^4 eine über die pyrrolischen Stickstoffatome an das Pnicogenatom Pn gebundene Bispyrrolgruppe bilden.

- 5 Die Bedeutung der einzelnen im vorstehenden Absatz genannten Ausdrücke entspricht der eingangs gegebenen Definition.

- In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^2 oder der Substituent R^3 gemeinsam mit dem Substituenten R^4 oder der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^2 und der Substituent R^3 gemeinsam mit dem Substituenten R^4 eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppe enthaltende zweibindige Gruppe der Formel

15



bilden,

20 worin

Py eine Pyrrolgruppe ist,

- I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^hR^i steht,

25

W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl oder Hetaryloxy steht

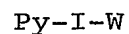
30 und

R^h und R^i unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

- 35 wobei die hierbei verwendeten Bezeichnungen die eingangs erläuterte Bedeutung haben.

Bevorzugte zweibindige Gruppen der Formel

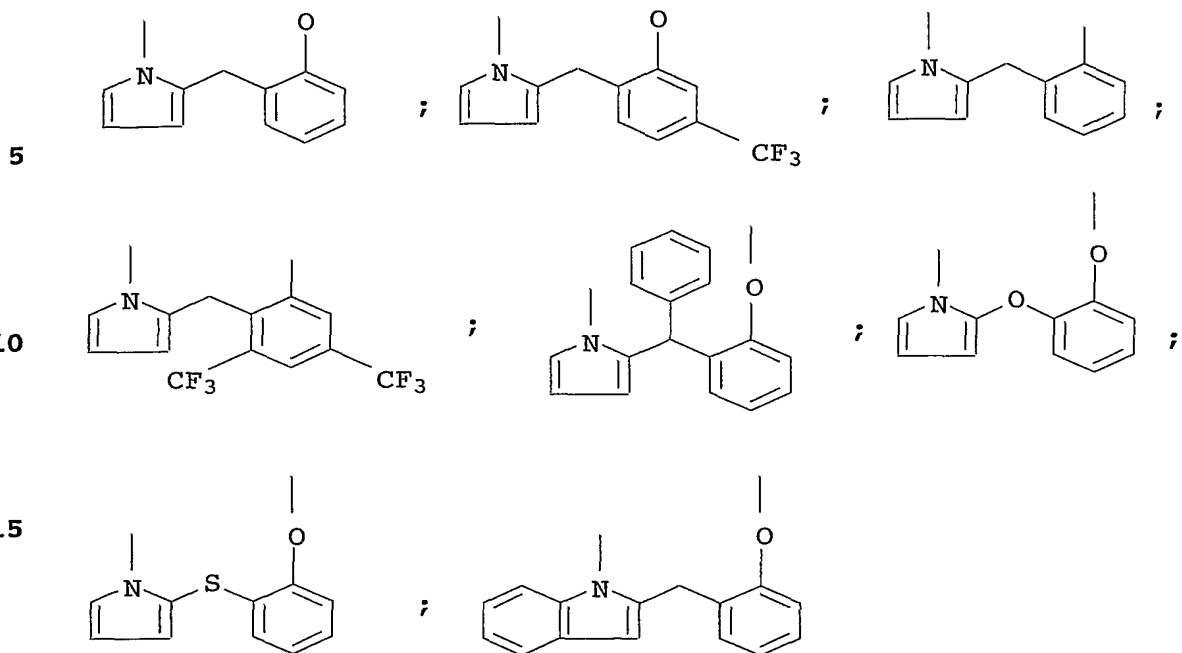
40



sind z. B.

45

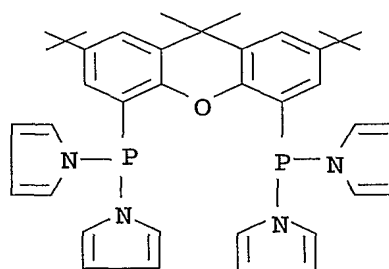
18



Lediglich zur Veranschaulichung der erfindungsgemäßen Phicogen-chelatverbindung werden im folgenden einige vorteilhafte Verbindungen aufgelistet:

25

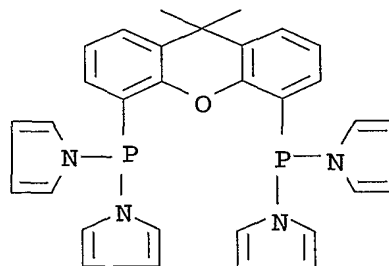
30



1

35

40



2

45

19

5

3

10

15

4

20

25

5

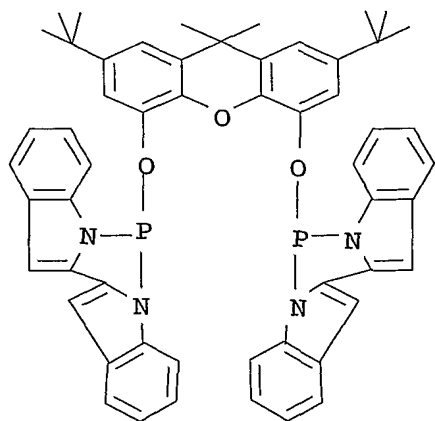
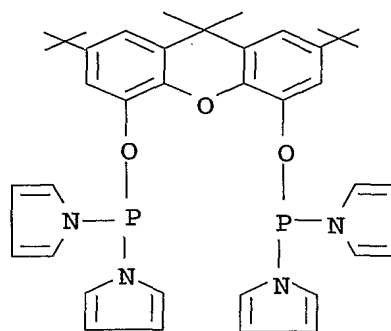
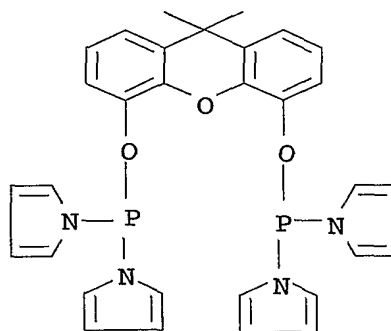
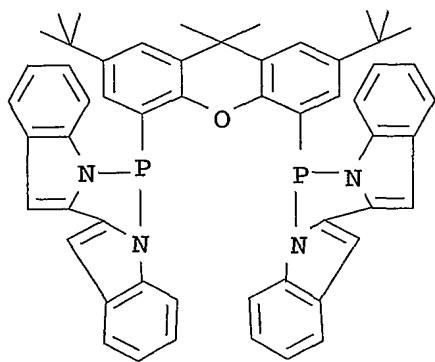
30

35

6

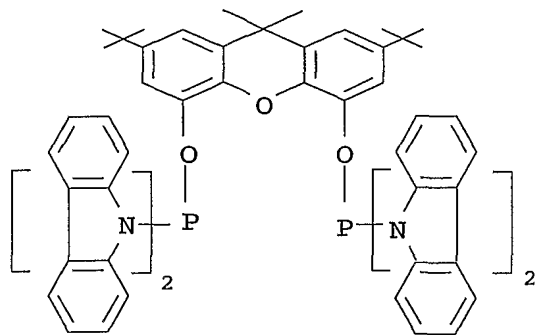
40

45



20

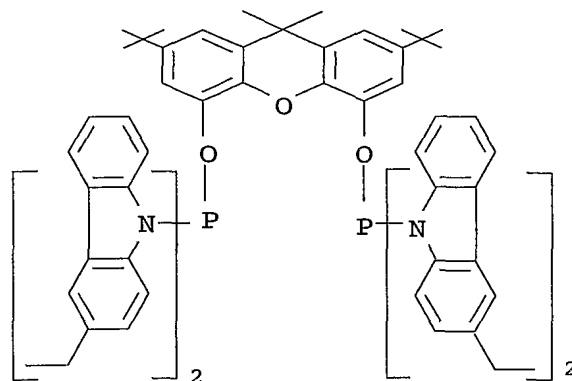
5



7

10

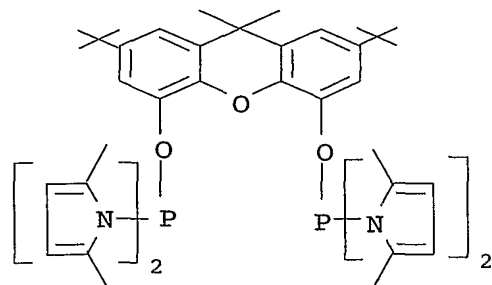
15



8

20

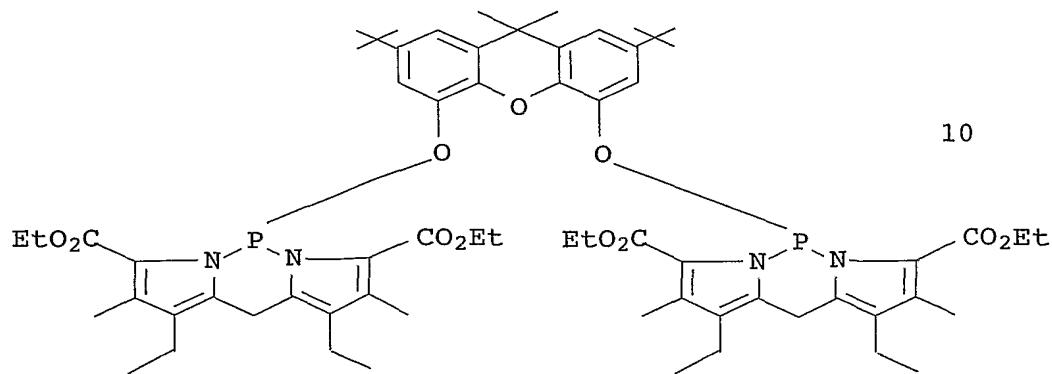
25



9

30

35



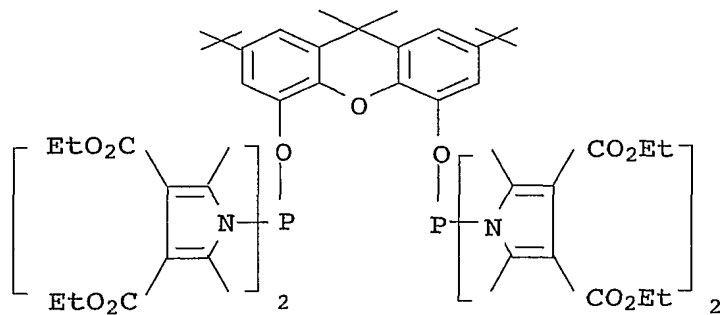
10

40

45

21

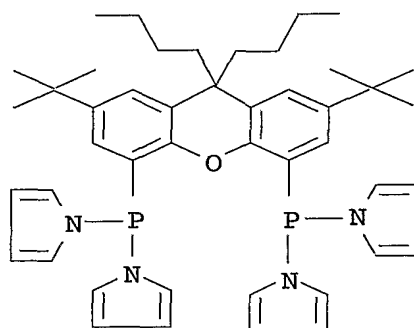
5



11

10

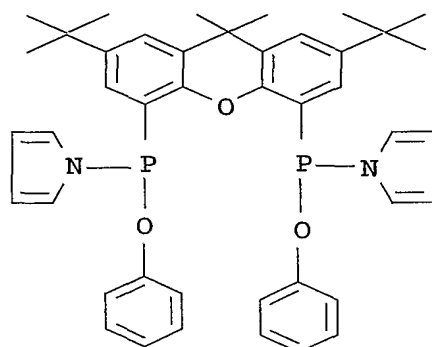
15



12

20

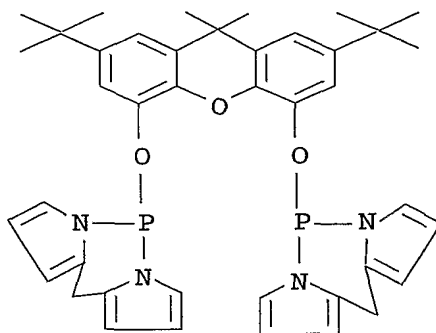
25



13

30

35



14

40

45

22

5

10

15

20

25

30

35

40

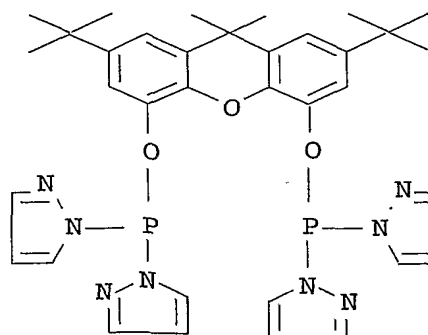
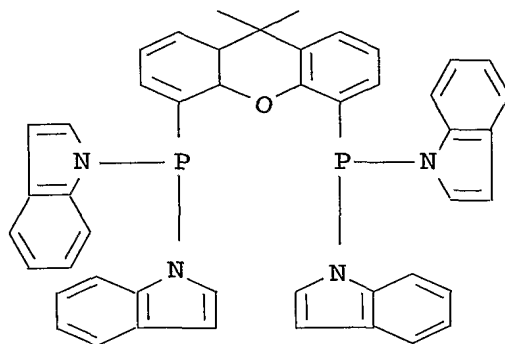
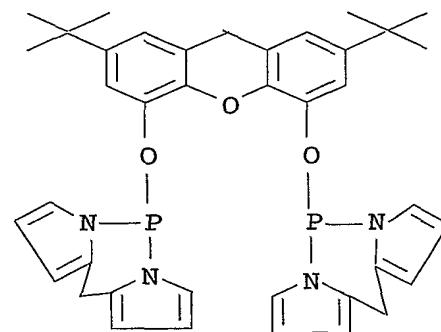
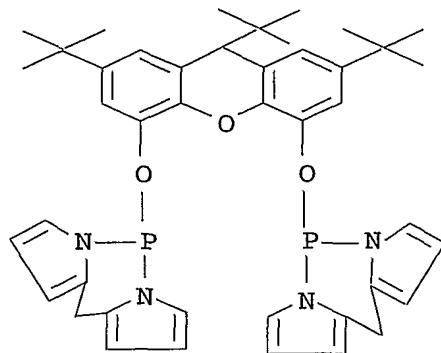
45

15

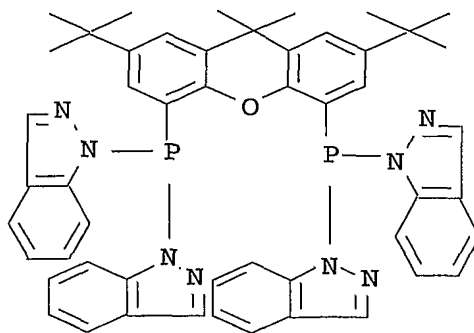
16

17

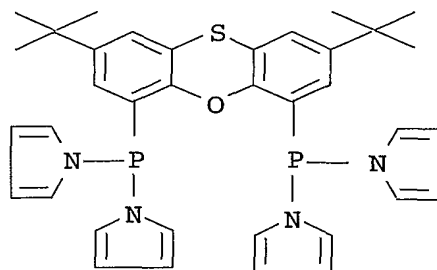
18



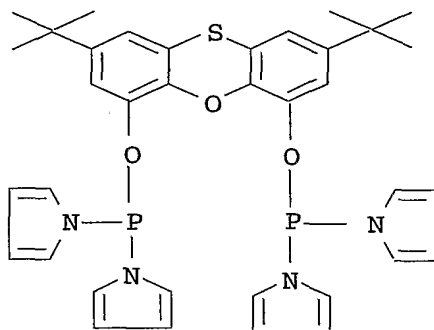
23



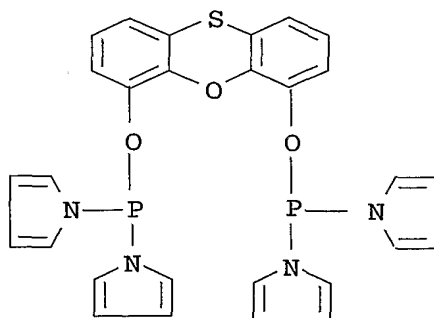
19



20



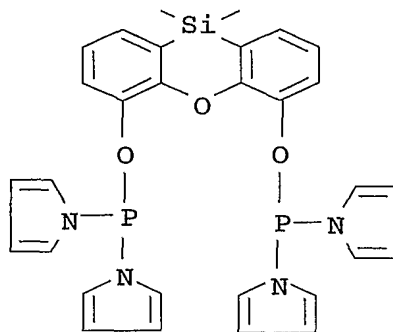
21



22

24

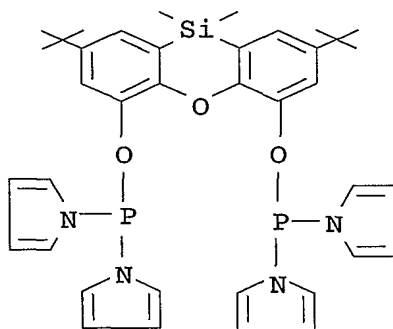
5



23

10

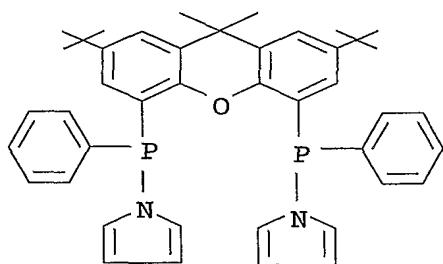
15



24

20

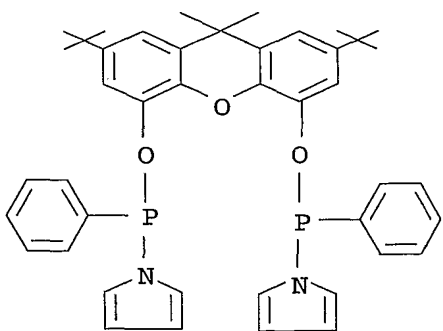
25



25

30

35

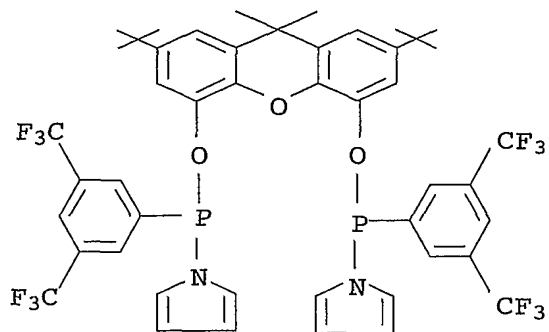


26

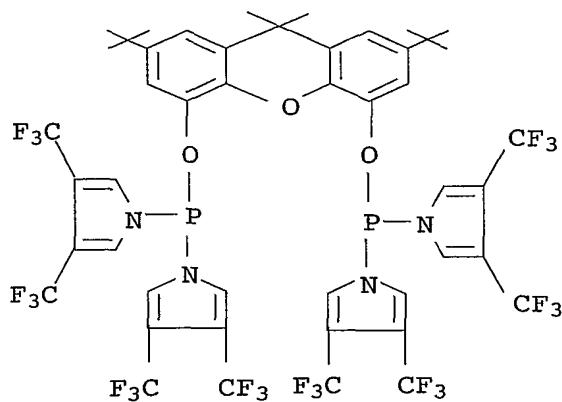
40

45

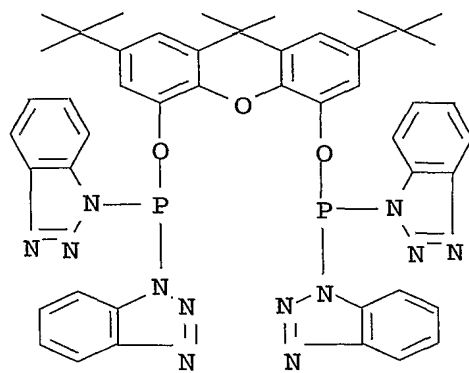
25



27



28



29

26

5

10

15

20

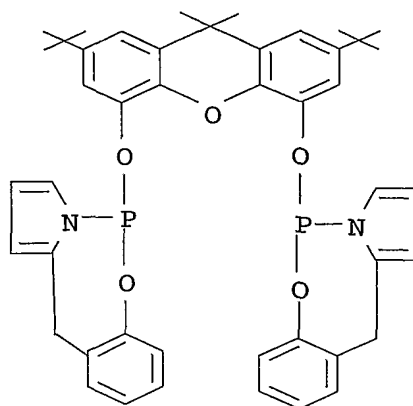
25

30

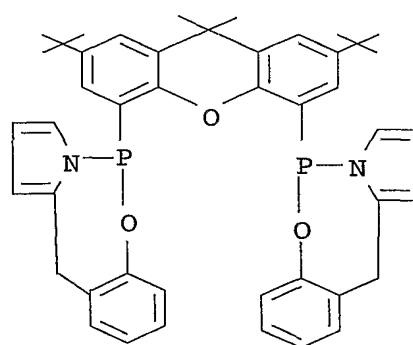
35

40

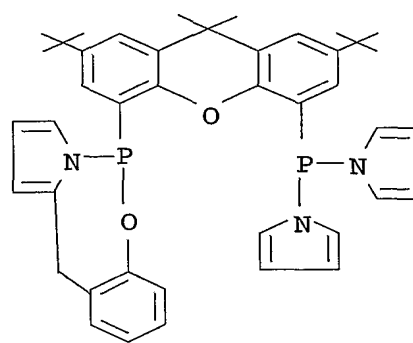
45



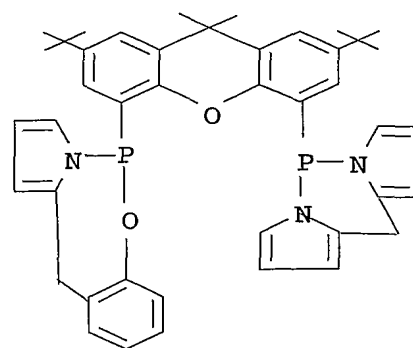
30



31



32



33

27

5

10

15

20

25

30

35

40

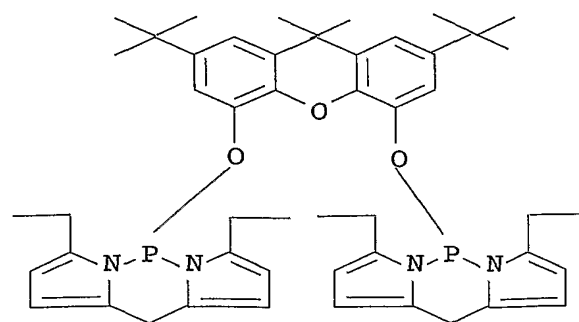
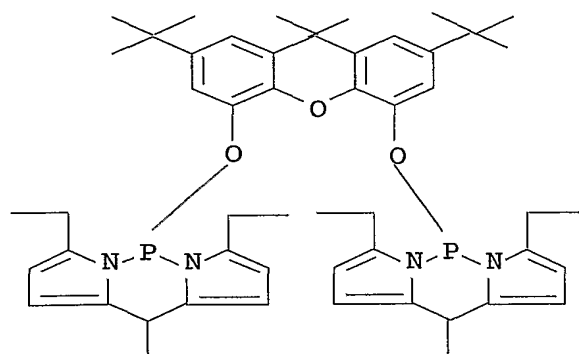
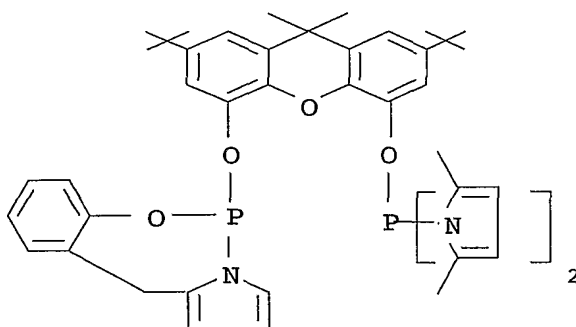
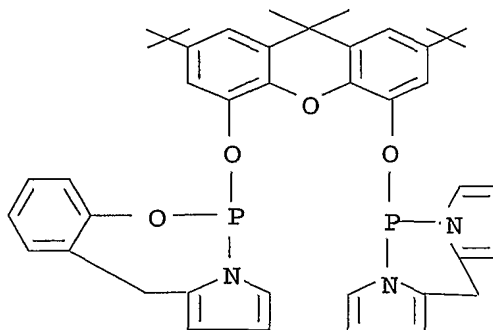
45

34

35

36

37



28

5

10

15

20

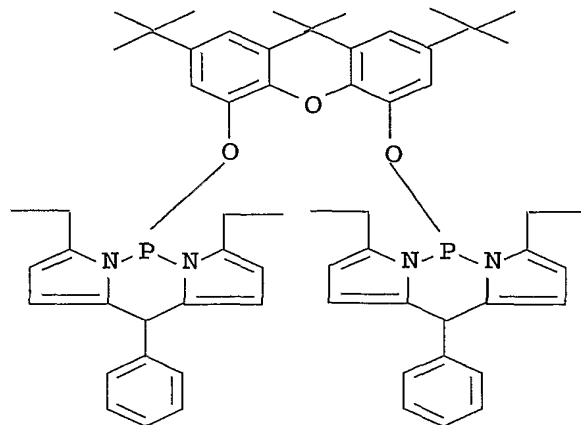
25

30

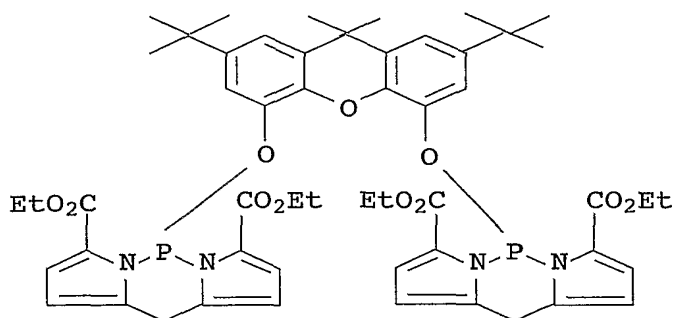
35

40

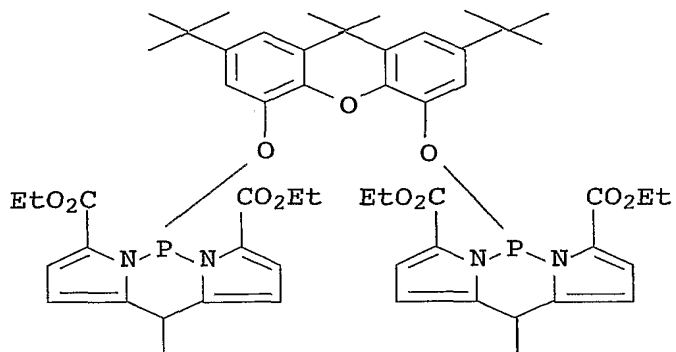
45



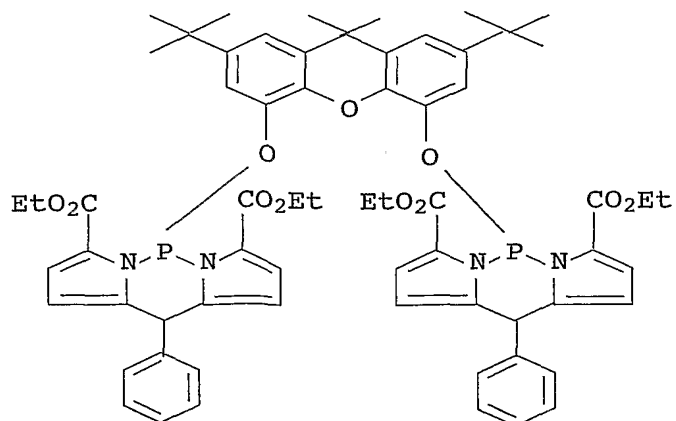
38



39



40



41

29

5

42

10

15

20

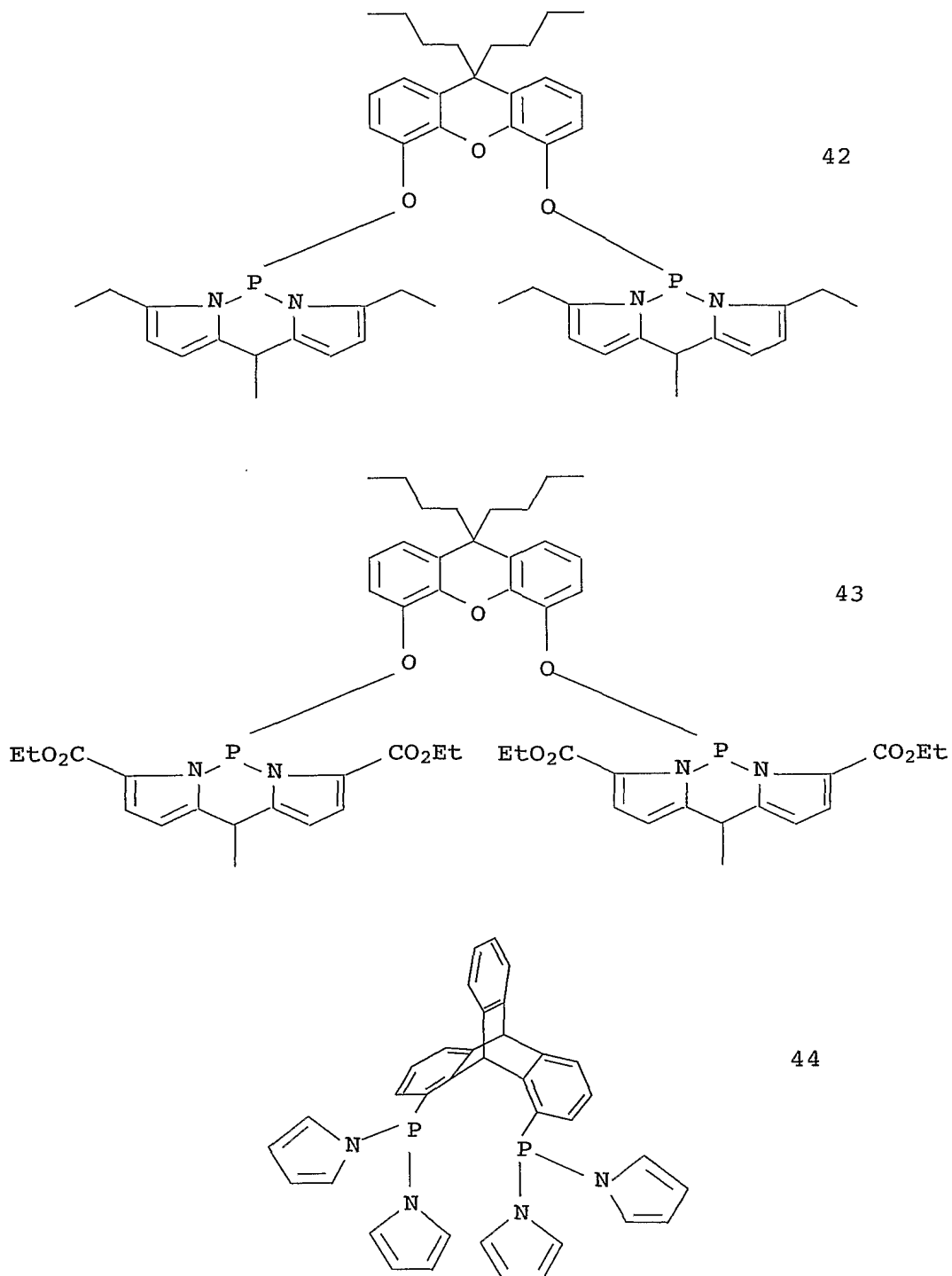
25

30

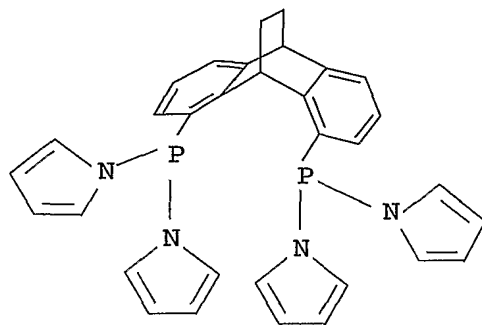
35

40

45



30

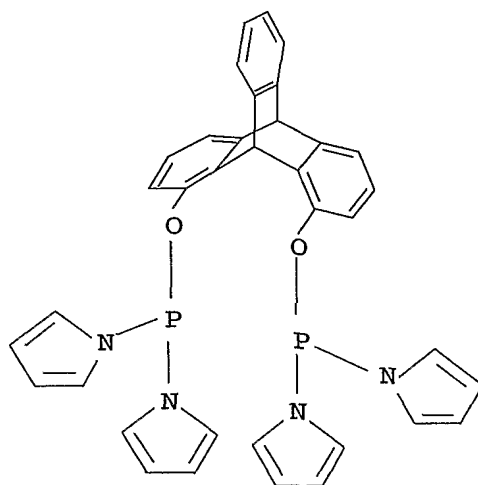


45

5

10

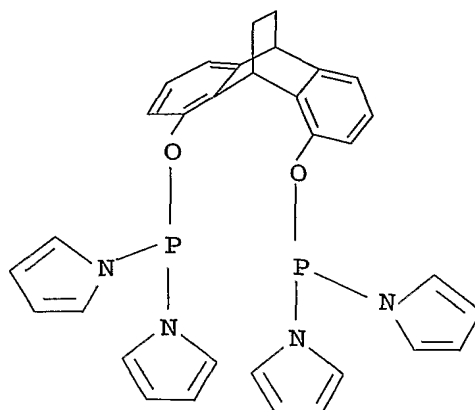
15



46

20

25



47

30

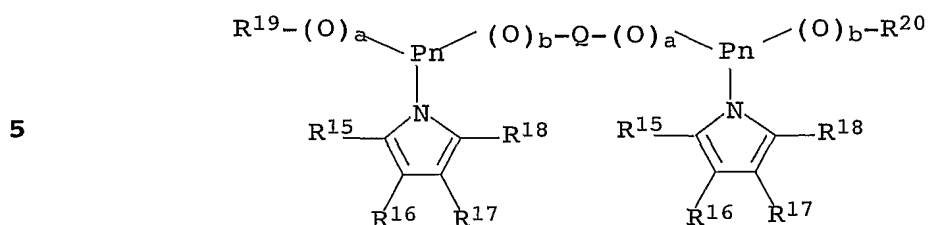
35

40 Et : Ethyl

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Pnicogenchelateverbindungen ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formel II

45

31



(II)

10

worin

15 R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $W'COOR^k$, $W'COO-M^+$, $W'(SO_3)R^k$, $W'(SO_3)^-M^+$, $W'PO_3(R^k)(R^1)$, $W'(PO_3)^{2-}(M^+)_2$, $W'NE^4E^5$, $W'(NE^4E^5E^6)^+X^-$, $W'OR^k$, $W'SR^k$, $(CHR^1CH_2O)_yR^k$, $(CH_2NE^4)_yR^k$, $(CH_2CH_2NE^4)_yR^k$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

20

worin

W' für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

25

R^k , E^4 , E^5 , E^6 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

30

R^1 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht und

35

y für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

40 mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R^{15} , R^{16} , R^{17} oder R^{18} nicht für Wasserstoff steht, und dass R^{19} und R^{20} nicht mit einander verknüpft sind,

45

32

R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

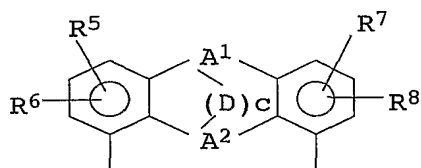
a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten,

5

Pn für ein Pnicogenatom, ausgewählt aus den Elementen Phosphor, Arsen oder Antimon, bevorzugt für Phosphor, steht,

Q eine Brückengruppe der Formel

10



15

ist,

20 worin

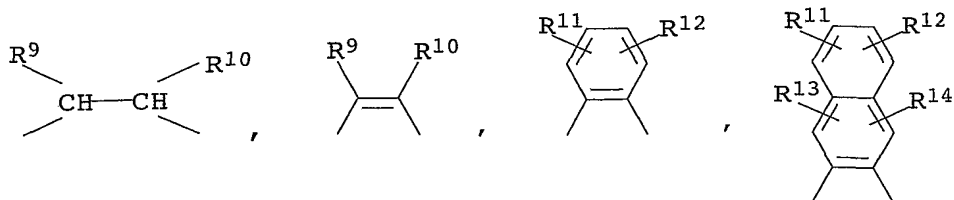
A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei

25 R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

30 R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

35 D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen

40



ist, in denen

45

33

R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C₃- bis C₄-Alkylenbrücke verbunden sind,

5

R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E²E³+X⁻, Acyl oder Nitro stehen,

10

c 0 oder 1 ist,

15

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f, COO⁻M⁺, SO₃R^f, SO₃⁻M⁺, NE¹E², NE¹E²E³+X⁻, Alkylen-NE¹E²E³+X⁻, OR^f, SR^f, (CHR⁹CH₂O)_xR^f, (CH₂N(E¹))_xR^f, (CH₂CH₂N(E¹))_xR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

20

R^f, E¹, E² und E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

25 R⁹ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

X⁻ für ein Anion steht, und

30

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht,

oder

35 R⁵ und/oder R⁷ zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

Bevorzugt stehen in den Verbindungen der Formel II die Pnicogenatome Pn beide für Phosphor.

40

Bezüglich geeigneter und bevorzugter Ausführungsformen der Brückengruppe Q wird auf die vorherigen Ausführungen in vollem Umfang Bezug genommen.

45

34

Die Reste R¹⁵ bis R¹⁸ können jeweils unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Bedeutungen aufweisen.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel II, wobei in
5 den Pyrrolgruppen jeweils einer oder zwei der Reste R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ für einen der zuvor genannten, von Wasserstoff verschiedenen Substituenten stehen und die übrigen für Wasserstoff stehen. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, bei denen die Pyrrolgruppen in 2-Position, 2,5-Position oder 3,4-Position einen von
10 Wasserstoff verschiedenen Substituenten tragen.

Vorzugsweise sind die von Wasserstoff verschiedenen Substituenten R¹⁵ bis R¹⁸ unabhängig voneinander ausgewählt unter C₁- bis C₈-, vorzugsweise C₁- bis C₄-Alkyl, speziell Methyl, Ethyl, Isopropyl
15 und tert.-Butyl, Alkoxy-carbonyl, wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Isopropoxy-carbonyl und tert.-Butyloxy-carbonyl sowie Trifluormethyl.

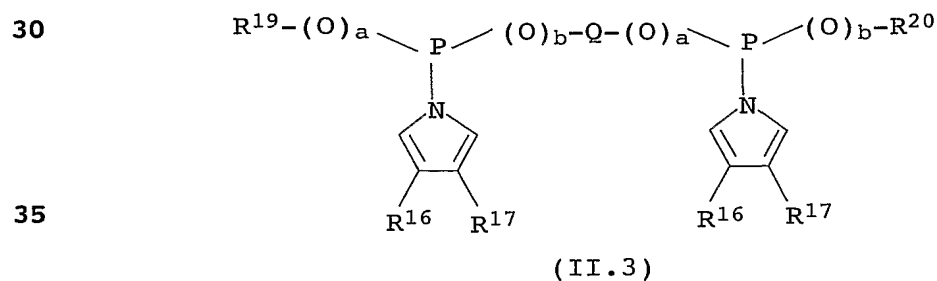
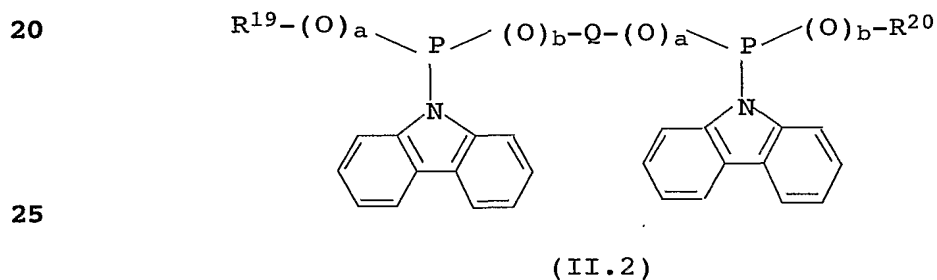
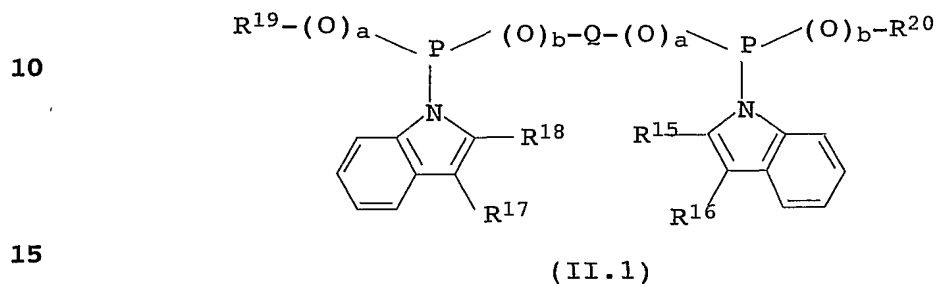
Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel II, worin die
20 Reste R¹⁵ und R¹⁶ und/oder R¹⁷ und R¹⁸ zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen. Wenn R¹⁵ und R¹⁶ und/oder R¹⁷ und R¹⁸ für ein ankondensiertes, also anelliertes Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um
25 Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert und weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵, Trifluormethyl, Nitro, COOR^k, Alkoxy-carbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte
30 Naphthalinringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nichtanellierten Ring und/oder im anellierten Ring je 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Wenn R¹⁵ und R¹⁶ für ein ankondensiertes Ringsystem stehen, so stehen R¹⁷ und R¹⁸ vorzugsweise
35 für Wasserstoff oder steht R¹⁸ für Wasserstoff und R¹⁷ für einen Substituenten, der ausgewählt ist unter C₁- bis C₈-Alkyl, vorzugsweise C₁- bis C₄-Alkyl, speziell Methyl, Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl.

40 Ist der Einsatz der Verbindungen der Formel II in einem wässrigen Hydroformylierungsmedium vorgesehen, steht wenigstens einer der Reste R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ und/oder R¹⁸ für eine polare (hydrophile) Gruppe, wobei dann in der Regel bei der Komplexbildung mit einem Gruppe VIII Metall wasserlösliche Komplexe resultieren. Bevorzugt
45 sind die polaren Gruppen ausgewählt unter COOR^k, COO-M⁺, SO₃R^k, SO₃-M⁺, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵, NE⁴E⁵E⁶+X⁻, Alkylen-NE⁴E⁵E⁶+X⁻, OR^k,

35

SR^k , $(CHR^1CH_2O)_yR^k$ oder $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^k$, worin R^k , E^4 , E^5 , E^6 , R^1 , M^+ , X^- und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

Vorzugsweise sind die Verbindungen der Formel II ausgewählt unter 5 Verbindungen der allgemeinen Formeln II.1 bis II.3



worin

40

R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , Q , a und b die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen, wobei in der Formel II.3 wenigstens einer der Reste R^{16} oder R^{17} nicht für Wasserstoff steht,

45 R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

36

Vorzugsweise stehen in den Verbindungen der Formel II.1 die Reste R^{15} bis R^{18} alle für Wasserstoff. Des Weiteren vorzugsweise stehen R^{15} und R^{18} für Wasserstoff und sind R^{16} und R^{17} ausgewählt unter C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl.

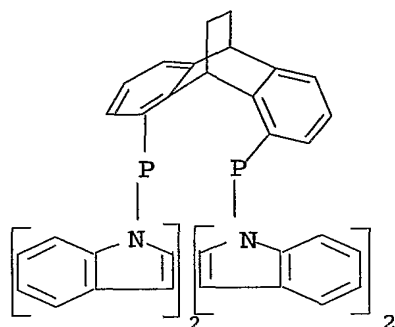
Vorzugsweise sind in den Verbindungen der Formel II.3 die Reste R^{16} und R^{17} ausgewählt unter C_1 - C_8 -Alkyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl, sowie $COOR^k$, worin R^k für C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl steht.

Lediglich zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige Verbindungen der Formel II aufgelistet:

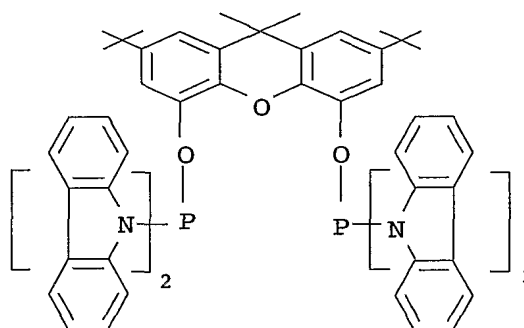
15

20

25



I

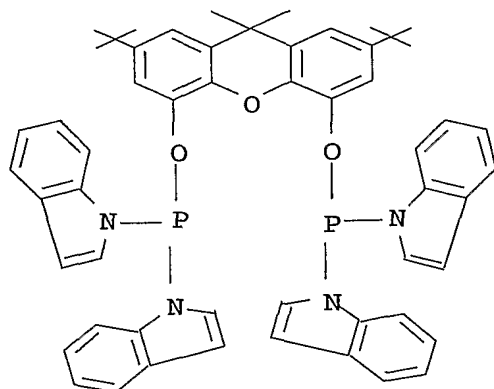


II

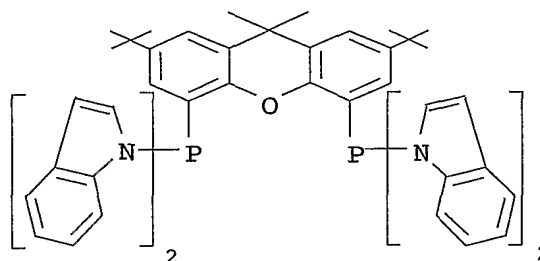
30

35

40



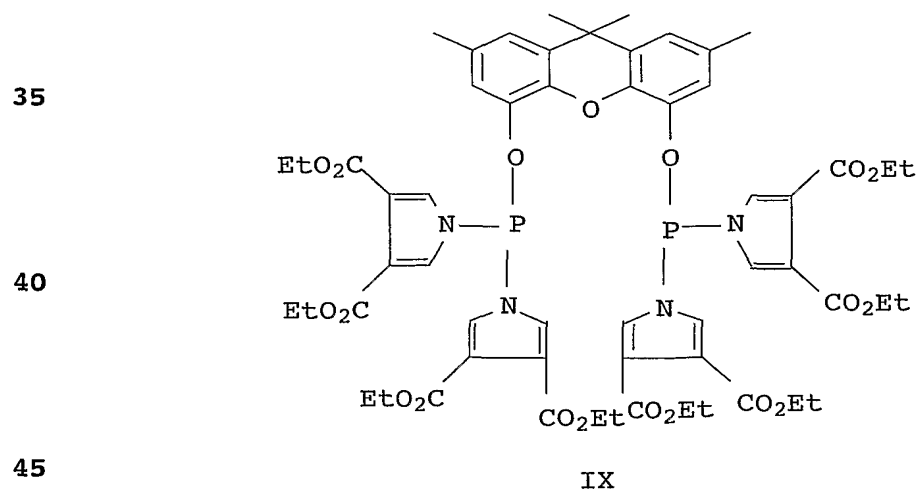
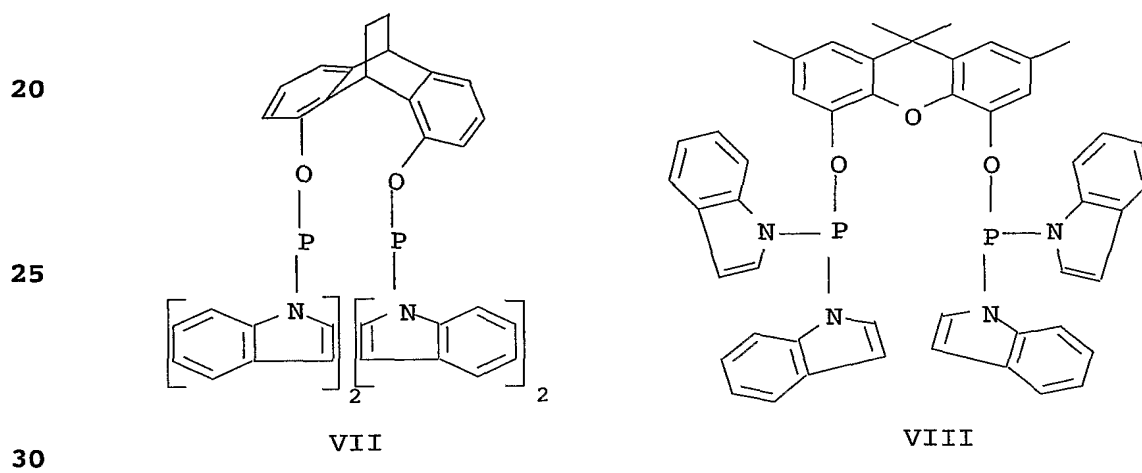
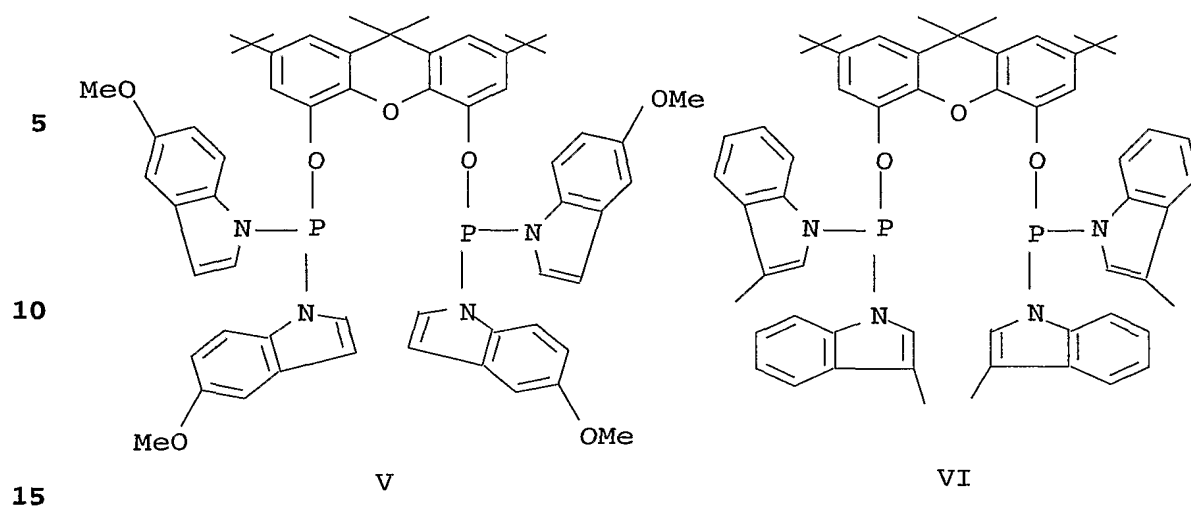
III



IV

45

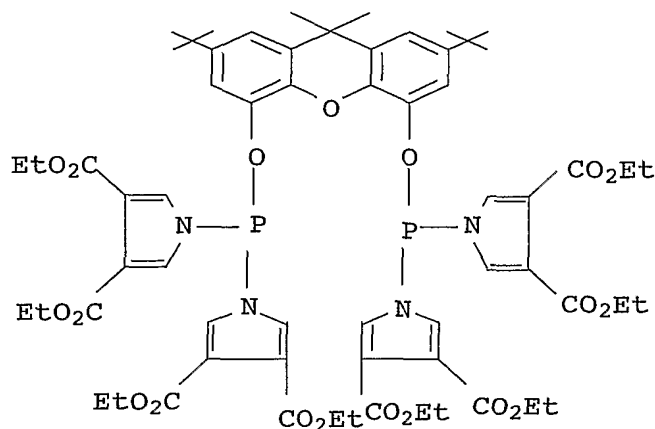
37



38

5

10



X

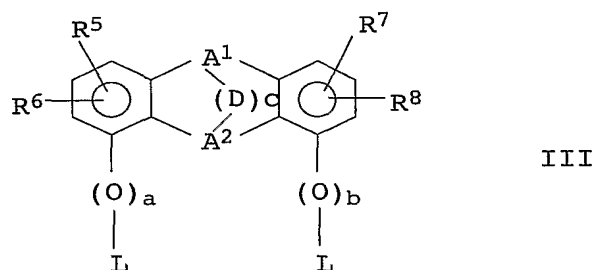
15 Me = Methyl

Et = Ethyl

 R^m = H, Carboxylat R^n = H, Carboxylat

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pnicogenchelatatverbindungen kann zweckmäßigerweise ausgehend von Verbindungen der allgemeinen Formel III

25



30

erfolgen, in der A^1 , A^2 , D, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , a, b und c die genannte Bedeutung haben und L für eine Abgangsgruppe steht, die falls a und b für die Zahl 0 stehen, beispielsweise für Wasserstoff (wenn A^2 eine Oxa-Gruppe ist), Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, SO_3Me mit Me = Wasserstoff oder Alkalimetall, insbesondere Li, Na oder K, stehen kann, oder falls a und b für die Zahl 1 stehen, beispielsweise für Wasserstoff, $C(O)CF_3$, SO_2CH_3 , SO_2 -Tolyl oder SO_2CF_3 stehen kann.

40

Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel III mit a, b, c = 0 können gemäß den von van Leuwen et al., Organometallics 14, 3081 (1995) angegebenen Methoden hergestellt werden.

45 Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel III mit a, b = 1, c = 0, und L = H, können z.B. aus den entsprechenden 1,8-Dibromverbindungen der allgemeinen Formel III (a, b = 0; L = Br) z.B.

39

durch Metallierung mit Alkalimetallorganen, wie n-Butyllithium, tert. Butyllithium oder dergleichen, anschließende Umsetzung mit einem Boran, vorzugsweise BH_3 und Oxidation der dabei gebildeten Diboranverbindung mit einem Peroxid, vorzugsweise Wasserstoffper-
5 oxid in Gegenwart von wässrigem Alkalimetallhydroxid, vorzugsweise Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, erhalten werden.

Zur Anknüpfung der Gruppen PnR^1R^2 und PnR^3R^4 werden die Ausgangs-
verbindungen der allgemeinen Formel III vorteilhaft mit einer
10 Halogenverbindung der Formel $\text{HalPnR}^1\text{R}^2$ bzw. $\text{HalPnR}^3\text{R}^4$ in Gegenwart einer Base umgesetzt. Hal steht hierbei vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die Verbindungen $\text{HalPnR}^1\text{R}^2$ bzw. $\text{HalPnR}^3\text{R}^4$ können beispielsweise in
15 Analogie zur Methode von Petersen et al, J. Am. Chem. Soc. 117, 7696 (1995) durch Umsetzung der betreffenden Pyrrolverbindung, z. B. Pyrrol, Indol, Benzotriazol, Carbazol, 2,2'-Dipyrrolmethan, 2,2'-Bisindol - mit dem betreffenden Pnicogentrihalogenid, z. B. Phosphortrichlorid, in Gegenwart eines tertiären Amins, z. B.
20 Triethylamin, erhalten werden, wobei die Stöchiometrie dieser Umsetzung zu beachten ist.

In Analogie zu dieser Vorgehensweise können z. B. aus den betreffenden Hydroxyaryl-pyrrolyl-Verbindungen durch Umsetzung mit dem
25 Pnicogentrihalogenid in Gegenwart eines tertiären Amins die entsprechenden Ausgangsverbindungen $\text{HalPnR}^1\text{R}^2$ bzw. $\text{HalPnR}^3\text{R}^4$ erhalten.

Durch stufenweise Synthese sind weitere Ausgangsverbindungen
30 $\text{HalPnR}^1\text{R}^2$ bzw. $\text{HalPnR}^3\text{R}^4$ erhältlich. So kann z. B. durch Umsetzung von Phenol mit Phosphortrichlorid in Gegenwart eines tertiären Amins, z. B. Triethylamin, das Phenoxyphosphordichlorid erzeugt werden, das nach Umsetzung mit einem Äquivalent der betreffenden Pyrrolverbindung, z. B. Pyrrol, in Gegenwart eines tertiären
35 Amins, Phenoxy-pyrrolyl-phosphorchlorid ergibt.

Die Herstellung der 2,2'-Bisindol-Ausgangsverbindungen kann in Analogie zu Tetrahedron 51, 5637 (1995) und Tetrahedron 51, 12801 (1995) erfolgen, die Herstellung der Bis-2,2'-pyrrolyl-methane
40 entsprechend den Angaben von J. Org. Chem. 64, 1391 (1999) und die Herstellung der 2'-Pyrrolyl-o-phenoxy-methane nach J. Org. Chem. 46, 5060 (1981).

Die Herstellung der Ausgangsverbindungen III mit Triptycen-arti-
45 gem Kohlenstoffgerüst kann auf bekannte Weise aus den entsprechenden Anthrachinonderivaten über die entsprechenden Anthracen-vorstufen (Herstellung siehe z. B.: J. Org. Chem. 45, 1807

(1980); J. Org. Chem. 38, 1167 (1973); Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 1649 (1971); J. Am. Chem. Soc. 34, 3089 (1969); J. Org. Chem. 39, 770 (1974); Chem. Ber. 124, 333 (1991); J. Org. Chem. 51, 921 (1986)) durch deren Diels-Alder-Reaktion mit den entsprechenden Olefinen, Acetylenen oder Arinen erfolgen. Angaben zur Durchführung dieser Diels-Alder-Reaktionen finden sich in Chem. Ber. 119, 1016 (1986) und J. C. S. Chem. Comm. 961 (1999).

Zur Herstellung der Pnicogenchelatverbindungen der allgemeinen Formeln I bzw. II aus den Verbindungen der allgemeinen Formel III durch deren Umsetzung mit den Verbindungen $\text{HalPnR}^1\text{R}^2$ bzw. $\text{HalPnR}^3\text{R}^4$ müssen die Verbindungen der allgemeinen Formel III zunächst aktiviert werden.

Für Verbindungen der allgemeinen Formel III mit $a, b = 0$ gelingt dies vorteilhaft durch Metallierung mittels einer Alkalimetallorganyl-Verbindung, vorzugsweise mit einer Alkylolithiumverbindung, wie n-Butyllithium, tert.-Butyllithium oder Methyllithium, wobei die Abgangsgruppe L in separater Umsetzung durch das betreffende Alkalimetallatom, vorzugsweise Lithium, ersetzt wird.

Nach Zugabe von $\text{HalPnR}^1\text{R}^2$ und $\text{HalPnR}^3\text{R}^4$ zu dieser metallierten Verbindung bilden sich die entsprechenden Pnicogenchelatverbindungen der allgemeinen Formel I bzw. II mit $a, b = 0$.

Für die Aktivierung der Verbindungen der allgemeinen Formel III mit $a, b = 1$ ist in der Regel keine separate Aktivierung mit Alkalimetallorganyl-Verbindungen erforderlich. Im Allgemeinen führt die Umsetzung dieser Verbindungen mit den Verbindungen $\text{HalPnR}^1\text{R}^2$ und $\text{HalPnR}^3\text{R}^4$ in Gegenwart einer Base, vorzugsweise einem tertiären Amin, wie Triethylamin, oder einem Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydrid, beispielsweise Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, direkt zu den erfindungsgemäßen Pnicogenchelatverbindungen der allgemeinen Formel I bzw. II mit $a, b = 0$.

Anstelle von Verbindungen der Formel III (mit $a, b = 0$) mit $L = \text{Halogen}$ oder SO_3Me können auch solche Verbindungen III mit $L = \text{Wasserstoff}$ lithiiert werden, in denen in der Metaposition von A^2 ($A^2 = O$ oder S) sich jeweils Wasserstoff, eine Alkoxygruppe oder Alkoxycarbonylgruppe befindet. Derartige Reaktionen sind unter dem Begriff "ortho-Lithiierung" in der Literatur beschrieben (siehe z. B. D. W. Slocum, J. Org. Chem., 41, 3652-3654 (1976); J. M. Mallan, R. L. Bebb, Chem. Rev., 1969, 693ff; V. Snieckus, Chem. Rev., 1980, 6, 879-933). Die dabei erhaltenen Organolithiumverbindungen können dann mit den Phosphorhalogenverbindungen in der oben angegebenen Weise zu den Chelatverbindungen der Formel I

41

bzw. II umgesetzt werden.

In analoger Weise gelingt die Herstellung der Arsen- und der Antimonverbindungen gemäß Formel I bzw. II.

5

- Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_gZ_d(CO)_eG_f$ gebildet, worin Z für ein Metall der VIII. Nebengruppe, G für eine
- 10 Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Liganden der Formel I bzw. II und d, e, f, g für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden G, stehen. Vorzugsweise stehen e und f unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus
- 15 e und f steht bevorzugt für einen Wert von 2 bis 5. Dabei können die Komplexe des Metalls Z mit den erfindungsgemäßen Liganden G gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen weiteren, nicht-erfindungsgemäßen Liganden, z. B. aus der Klasse der Triarylphosphine, insbesondere Triphenylphosphin, Triarylphosphite,
- 20 Triarylphosphinite, Triarylphosphonite, Phosphabenzole, Trialkylphosphine oder Phosphametalloccene enthalten. Derlei Komplexe des Metalls Z mit erfindungsgemäßen und nicht-erfindungsgemäßen Liganden bilden sich z. B. in einer Gleichgewichtsreaktion nach Zusatz eines nicht-erfindungsgemäßen Liganden zu einem Komplex der
- 25 allgemeinen Formel $H_gZ_a(CO)_eG_f$.

- Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I bzw. II, eine
- 30 Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gewünschtenfalls einen oder mehrere weitere zusätzliche, nicht-erfindungsgemäße Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

- 40 Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-
- 45 säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodi-

umbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

Geeignete Kobaltverbindungen sind beispielsweise Kobalt(II)chlorid, Kobalt(II)sulfat, Kobalt(II)carbonat, Kobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Kobaltcarboxylate, wie Kobaltacetat, Kobaltethylhexanoat, Kobaltnaphthenoat, sowie der Kobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Kobalts wie Dikobaltoctacarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl und Hexakobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Kobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind bekannt, kommerziell erhältlich oder ihre Herstellung ist in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, und Lewis-Basen.

Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylol, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder Texanol®, Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilisierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch sogenannte "Ionische Flüssigkeiten" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Di-alkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetra-n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die n-Butylpyri-

43

diniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetra-
decyl)phosphoniumsalze, z. B. die Tetrafluoroborate, Acetate,
Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

- 5 Weiterhin ist es möglich die Umsetzungen auch in Wasser oder
wässrigen Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser ein mit Wasser
mischbares Lösungsmittel, beispielsweise einen Alkohol wie Metha-
nol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, ein
Keton wie Aceton und Methylethylketon oder ein anderes Lösungs-
10 mittel enthalten. Zu diesem Zweck setzt man Liganden der Formel I
bzw. II ein, die mit polaren Gruppen, beispielsweise ionischen
Gruppen wie SO_3Me , CO_2Me mit $\text{Me} = \text{Na}$, K oder NH_4 oder wie $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$
modifiziert sind. Die Umsetzungen erfolgen dann im Sinne einer
Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator sich in der wässrigen
15 Phase befindet und Einsatzstoffe und Produkte die organische
Phase bilden. Auch die Umsetzung in den "Ionischen Flüssigkeiten"
kann als Zweiphasenkatalyse ausgestaltet sein.

- Das Molmengenverhältnis von Pnicogenchelatverbindung I bzw. II
20 zum Metall der VIII. Nebengruppe im Hydroformylierungsmedium
liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1:1 bis 1000:1,
vorzugsweise von 1:1 bis 100:1, insbesondere von 1:1 bis 50:1.

- Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfah-
25 ren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine
oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten.
Dazu zählen z. B. Olefine, wie α -Olefine, interne geradkettige
und interne verzweigte Olefine. Geeignete α -Olefine sind z. B.
Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen,
30 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen etc.

- Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise
 C_4 - C_{20} -Olefine, wie 2-Methyl-2-Buten, 2-Methyl-2-Penten, 3-Methyl-
2-Penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, in-
35 terne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, ver-
zweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-
Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.

- Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C_5 - C_8 -Cy-
40 cloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten
und deren Derivate, wie z. B. deren C_1 - C_{20} -Alkylderivate mit 1 bis
5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine
sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol, 4-Iso-
butylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind
45 weiterhin α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren,
deren Ester, Halbester und Amide, wie Acrylsäure, Methacryl-
säure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pen-

tensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylnitril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether etc., C₁-C₂₀-Alkenole, -Alkendirole und -Alkadienole, wie 2,7-Octadienol-1. Geeignete Substrate sind weiterhin Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien sowie Butadienhomo- und -copolymere.

Bevorzugt ist die zur Hydroformylierung eingesetzte ungesättigte Verbindung ausgewählt unter internen linearen Olefinen und Olefingemischen, die wenigstens ein internes lineares Olefin enthalten. Geeignete lineare (geradkettige) interne Olefine sind vorzugsweise C₄-C₂₀-Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc. und Mischungen davon.

Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ein großtechnisch zugängliches Olefingemisch eingesetzt, das insbesondere wenigstens ein internes lineares Olefin enthält. Dazu zählen z. B. die durch gezielte Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart von Alkylaluminiumkatalysatoren erhaltenen Ziegler-Olefine. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um unverzweigte Olefine mit endständiger Doppelbindung und gerader Kohlenstoffatomanzahl. Dazu zählen weiterhin die durch Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme erhaltenen Olefine, z. B. die in Gegenwart von Alkylaluminiumchlorid/Titantetrachlorid-Katalysatoren erhaltenen, überwiegend linearen α -Olefine und die in Gegenwart von Nickel-Phosphinkomplex-Katalysatoren nach dem Shell Higher Olefin Process (SHOP) erhaltenen α -Olefine. Geeignete technisch zugängliche Olefingemische werden weiterhin bei der Paraffin-Dehydrierung entsprechender Erdölfraktionen, z. B. der sog. Petroleum- oder Dieselölfraktionen, erhalten. Zur Überführung von Paraffinen, vorwiegend von n-Paraffinen in Olefine, werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt:

- thermisches Cracken (Steamcracken),
- katalytisches Dehydrieren und
- chemisches Dehydrieren durch Chlorieren und Dehydrochlorieren.

Dabei führt das thermische Cracken überwiegend zu α -Olefinen, während die anderen Varianten Olefingemische ergeben, die im Allgemeinen auch größere Anteile an Olefinen mit innenständiger Doppelbindung aufweisen. Geeignete Olefingemische sind weiterhin die

45

bei Metathese- bzw. Telomerisationsreaktionen erhaltenen Olefine. Dazu zählen z. B. die Olefine aus dem Phillips-Triolefin-Prozess, einem modifizierten SHOP-Prozess aus Ethylen-Oligomerisierung, Doppelbindungs-Isomerisierung und anschließender Metathese (Ethenolyse).

Geeignete in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren einsetzbare technische Olefingemische sind weiterhin ausgewählt unter Dibutenen, Tributenen, Tetrabutenen, Dipropenen, Tripropenen, Tetrapropenen, Mischungen von Butenisomeren, insbesondere Raffinat II, Dihexenen, Dimeren und Oligomeren aus dem Dimersol®-Prozess von IFP, Octolprozess® von Hüls, Polygas®-prozess etc.

Bevorzugt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Hydroformylierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei man mindestens eine Verbindung der Formel I bzw. II, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt.

Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 70:30, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Insbesondere bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1:1 eingesetzt.

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180 °C, bevorzugt etwa 50

46

bis 150 °C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar.

5 Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindungen eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke,

10 wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar.

Die erfindungsgemäß eingesetzten und die erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion

15 abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

Die zuvor beschriebenen, erfindungsgemäßen Katalysatoren, die chirale Verbindungen der allgemeinen Formel I umfassen, eignen

20 sich zur enantioselektiven Hydroformylierung.

Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch in geeigneter Weise, z. B. durch Anbindung über als Ankergruppen geeignete funktionelle Gruppen, Adsorption, Pfropfung, etc. an einen geeigneten Träger, z. B. aus Glas, Kieselgel, Kunstharzen etc., immobilisiert werden. Sie eignen sich dann auch für einen Einsatz als

25 Festphasenkatalysatoren.

Überraschenderweise haben die aus den erfindungsgemäßen Pnicogenchelatverbindungen der allgemeinen Formel I bzw. II hergestellten Katalysatoren nicht nur eine hohe Aktivität bezüglich der Hydroformylierung endständiger Olefine, sondern ebenfalls bezüglich der isomerisierenden Hydroformylierung von Olefinen mit internen Doppelbindungen zu Aldehydprodukten mit hoher Linearität. Vor-

30 teilhafterweise findet unter den Bedingungen der Hydroformylierung mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren eine Hydrierung der Olefine nur in sehr geringem Ausmaß statt.

Überraschenderweise weisen insbesondere Katalysatoren auf Basis von Pnicogenchelatverbindungen der allgemeinen Formel II eine

40 hohe Stabilität unter den Hydroformylierungsbedingungen auf, so dass mit ihnen in der Regel längere Katalysatorstandzeiten erzielt werden, als mit aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren auf Basis herkömmlicher ein- und mehrzähliger Liganden.

45 So haben die Erfinder gefunden, dass Pyrrolphosphorverbindungen aus dem Stand der Technik, bei denen eine oder mehrere unsubstituierte Pyrrolgruppen über ihr Stickstoffatom an das Phosphoratom

47

- gebunden sind, leicht zur Zersetzung bzw. zur Ausbildung von unerwünschten Umsetzungsprodukten neigen. So wird beim Einsatz von einzähnigen Liganden auf Basis unsubstituierter Pyrrolgruppen, wie beispielsweise Trispyrrolylphosphin, aber auch beim Einsatz
- 5 von Chelatliganden mit von den erfindungsgemäßen Liganden verschiedenen Brückengruppen, beispielsweise den in der US 5,710,344 beschriebenen, eine merkliche Zersetzung bereits durch sichtbares Licht und/oder Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur induziert und kann auch durch den Einsatz eines Schutzgases nicht
- 10 verhindert werden. In Gegenwart von Aldehyden kann es zu einer merklichen Bildung von polymeren Verunreinigungen kommen. Beim Einsatz von derartigen Pyrrolphosphorverbindungen als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren kommt es somit zu einem Verlust an Katalysator und Wertprodukt, der sich insbesondere bei
- 15 mehrstufigen Verfahren, die einen solchen Hydroformylierungsschritt umfassen (z. B. die Herstellung von 2-Propylheptanol), negativ auf die Wirtschaftlichkeit auswirkt. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass beim Einsatz von Pnicogenverbindungen, insbesondere von Phosphorverbindungen, der allgemeinen Formel II,
- 20 bei denen eine substituierte und/oder in ein anelliertes Ringsystem integrierte Pyrrolgruppe über ihr pyrrolisches Stickstoffatom kovalent mit dem Phosphoratom verknüpft ist, die Bildung unerwünschter Produkte im Wesentlichen unterbleibt.
- 25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, bei dem man
- a) Buten oder ein Buten enthaltendes C₄-Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Erhalt eines n-Valeraldehyd
- 30 enthaltenden Hydroformylierungsprodukts hydroformyliert, wobei der Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der allgemeinen Formeln I oder II, wie zuvor definiert, umfasst.
- 35
- b) gegebenenfalls das Hydroformylierungsprodukt einer Auftrennung unter Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzieht,
- 40
- c) das in Schritt a) erhaltene Hydroformylierungsprodukt oder die in Schritt b) erhaltene an n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion einer Aldolkondensation unterzieht,
- 45 d) die Produkte der Aldolkondensation mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen hydriert, und

48

- e) gegebenenfalls die Hydrierprodukte einer Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion unterzieht.

5 Vorzugsweise wird in Schritt a) ein Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der allgemeinen Formel II umfasst. Bezüglich geeigneter und bevorzugter Liganden der Formel II wird auf die vorherigen Ausführungen Bezug genommen.

10

a) Hydroformylierung

Als Einsatzmaterial für die Hydroformylierung eignet sich sowohl im Wesentlichen reines 1-Buten als auch Gemische von 1-Buten mit

15 2-Buten und technisch erhältliche C₄-Kohlenwasserstoffströme, die 1-Buten und/oder 2 Buten enthalten. Vorzugsweise eignen sich C₄-Schnitte, die in großen Mengen aus FCC-Anlagen und aus Steamcrackern zur Verfügung stehen. Diese bestehen im Wesentlichen aus einem Gemisch der isomeren Butene und Butan.

20

Als Einsatzmaterial geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten z. B. 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 90 Mol-% Butene und 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Mol-% Butane. Vorzugsweise umfasst die Butenfraktion 40 bis 60 Mol-% 1-Buten, 20 bis 30 Mol-% 2-Buten

25 und weniger als 5 Mol-%, insbesondere weniger als 3 Mol-% Isobuten (bezogen auf die Butenfraktion). Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das sogenannte Raffinat II verwendet, bei dem es sich um ein Isobuten-abgereicherten C₄-Schnitt aus einer FCC-Anlage oder einen Steamcracker handelt.

30

Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis der erfindungsgemäß eingesetzten Pnicogenchelatverbindungen als Liganden weisen vorteilhafterweise eine hohe n-Selektivität, auch beim Einsatz von 2-Buten und 2-butenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen als Ein-

35 satzmaterial auf. Somit können in dem erfindungsgemäßen Verfahren auch solche Einsatzstoffe wirtschaftlich eingesetzt werden, da der angestrebte n-Valeraldehyd in guten Ausbeuten resultiert.

Bezüglich geeigneter und bevorzugter Hydroformylierungskatalysatoren, Aktivierungsmitteln, Lösungsmitteln, Reaktionsbedingungen und Reaktoren für die Hydroformylierung in Schritt a) wird auf die vorherigen allgemeinen Ausführungen zur Hydroformylierung in vollem Umfang Bezug genommen.

45 Die erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen

49

erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

b) Auftrennung

- 5 Nach einer geeigneten Verfahrensvariante wird die in Schritt a) nach Abtrennung des Katalysatorsystems erhaltene produktangereicherte Fraktion einer weiteren Auftrennung zum Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzogen. Die Auftrennung des Hydroformylierungsprodukts in eine n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion und eine n-Valeraldehyd abgereicherte Fraktion erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Bevorzugt ist die Destillation unter Einsatz bekannter Trennapparaturen, wie Destillationskolonnen, z. B. Bodenkolonnen, die gewünschtenfalls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen etc. 10 ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer etc. 15

c) Aldolkondensation

- 20 Zwei Moleküle C₅-Aldehyd können zu α,β -ungesättigten C₁₀-Aldehyden kondensiert werden. Die Aldolkondensation erfolgt auf an sich bekannte Weise z. B. durch Einwirkung einer wässrigen Base, wie Natronlauge oder Kalilauge. Alternativ kann auch ein heterogener basischer Katalysator, wie Magnesium- und/oder Aluminiumoxid, 25 verwendet werden (vgl. z. B. die EP-A 792 862). Dabei resultiert bei der Kondensation von zwei Molekülen n-Valeraldehyd 2-Propyl-2-heptenal. Sofern das in Schritt a) bzw. nach der Auftrennung in Schritt b) erhaltene Hydroformylierungsprodukt noch weitere C₅-Aldehyde, wie 2-Methylbutanal und gegebenenfalls 2,2-Dimethylpropanal bzw. 3-Methylbutanal aufweist, so untergehen diese ebenfalls eine Aldolkondensation, wobei dann die Kondensationsprodukte aller möglichen Aldehydkombinationen resultieren, beispielsweise 2-Propyl-4-methyl-2-hexenal. Ein Anteil dieser Kondensationsprodukte, z. B. von bis zu 30 Gew.-%, steht einer vorteilhaften Weiterverarbeitung zu als Weichmacheralkoholen geeigneten 2-Propylheptanol-haltigen C₁₀-Alkoholgemischen nicht entgegen. 30 35

d) Hydrierung

40

Die Produkte der Aldolkondensation können mit Wasserstoff katalytisch zu C₁₀-Alkoholen, wie insbesondere 2-Propylheptanol, hydriert werden.

- 45 Für die Hydrierung der C₁₀-Aldehyde zu den C₁₀-Alkoholen sind prinzipiell auch die Katalysatoren der Hydroformylierung zumeist bei höherer Temperatur geeignet; im Allgemeinen werden jedoch se-

50

lektivere Hydrierkatalysatoren vorgezogen, die in einer separaten Hydrierstufe eingesetzt werden. Geeignete Hydrierkatalysatoren sind im Allgemeinen Übergangsmetalle, wie z. B. Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru usw. oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgur usw. aufgebracht werden können. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co und bevorzugt Ni, auch in Form der Raney-Katalysatoren, als Metallschwamm mit einer sehr großen Oberfläche verwendet werden. Die Hydrierung der C₁₀-Aldehyde erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators, vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Vorzugsweise liegt die Hydriertemperatur bei etwa 80 bis 250 °C, bevorzugt liegt der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.

- 15 Das rohe Hydrierungsprodukt kann nach üblichen Verfahren, z. B. durch Destillation, zu den C₁₀-Alkoholen aufgearbeitet werden.

e) Auftrennung

- 20 Gewünschtenfalls können die Hydrierprodukte einer weiteren Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion und einer an 2-Propylheptanol abgereicherten Fraktion unterzogen werden. Diese Auftrennung kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z. B. durch Destillation, erfolgen.

- Hydroformylierungskatalysatoren, die einen Komplex wenigstens eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufweisen, der als Liganden mindestens eine Pnicogenchelatverbindung der Formel I und insbesondere eine Pyrrolphosphorverbindung der allgemeinen Formel II mit substituiertem und/oder anelliertem Pyrrolgerüst aufweist, eignen sich in vorteilhafter Weise für den Einsatz in einem Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol. Dabei weisen die Katalysatoren eine hohe n-Selektivität auf, so dass sowohl beim Einsatz von im Wesentlichen reinem 1-Buten als auch beim Einsatz von 1-Buten/2-Buten-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen, wie beispielsweise C₄-Schnitten eine gute Ausbeute an n-Valeraldehyd erhalten wird. Des Weiteren eignen sich die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren auch zur Doppelbindungsisomerisierung von einer innenständigen auf eine endständige Position, so dass auch beim Einsatz von 2-Buten und höhere Konzentrationen an 2-Buten-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen n-Valeraldehyd in guten Ausbeuten erhalten wird. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren auf Basis von substituierten bzw. anellierten Pyrrolgerüsten im Wesentlichen keine Zersetzung unter den Hydroformylierungsbedingungen, d. h. in Anwesenheit von Aldehyden. Vorteilhafterweise werden auch in Gegen-

51

wart von Luftsauerstoff und/oder Licht und/oder Säuren und/oder bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen, wie bis zu etwa 150 °C, im Wesentlichen keine Zersetzungsprodukte gebildet, so dass auf den Einsatz aufwendiger Maßnahmen zur Stabilisierung des
5 eingesetzten Hydroformylierungskatalysators, insbesondere bei der Aufarbeitung, verzichtet werden kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der
10 VIII. Nebengruppe mit wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I bzw. II, wie zuvor beschrieben, zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Carbonylierung und zur Hydrierung.

Wie erwähnt stellt die Hydrocyanierung von Olefinen ein weiteres
15 Einsatzgebiet für die erfindungsgemäßen Katalysatoren dar. Auch die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren umfassen Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, insbesondere Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, bevorzugt Nickel, Palladium und Platin und ganz besonders bevorzugt Nickel. In der
20 Regel liegt das Metall im erfindungsgemäßen Metallkomplex nullwertig vor. Die Herstellung der Metallkomplexe kann, wie bereits für den Einsatz als Hydroformylierungskatalysatoren zuvor beschrieben, erfolgen. Gleiches gilt für die in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren.

25 Ein zur Herstellung eines Hydrocyanierungskatalysators geeigneter Nickelkomplex ist z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

Gegebenenfalls können die Hydrocyanierungskatalysatoren, analog
30 zu dem bei den Hydroformylierungskatalysatoren beschriebenen Verfahren, in situ hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilen durch katalytische Hydrocyanierung, in
35 dem die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt. Geeignete Olefine für die Hydrocyanierung sind allgemein die zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung genannten Olefine. Eine spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft
40 die Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen und die Isomerisierung/Weiterreaktion zu gesättigten C₄-Dinitrilen, vorzugsweise Adipodinitril in Gegenwart min-
45 destens eines erfindungsgemäßen Katalysators. Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffgemischen zur Herstellung von monoolefinischer C₅-Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird

52

vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadiengehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

- 5 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C₄-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40 % auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im Allgemeinen bis zu 5 % an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.
- 10
- 15 Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

- Die erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich vorteilhaft zur Hydrocyanierung solcher olefinhaltiger, insbesondere 1,3-Butadien-haltiger Kohlenwasserstoffgemische einsetzen, in der Regel auch ohne vorherige destillative Aufreinigung des Kohlenwasserstoffgemischs. Möglicherweise enthaltene, die Effektivität der Katalysatoren beeinträchtigende Olefine, wie z. B. Alkine oder Cumulene, können gegebenenfalls vor der Hydrocyanierung durch selektive Hydrierung aus dem Kohlenwasserstoffgemisch entfernt werden. Geeignete Verfahren zur selektiven Hydrierung sind dem Fachmann bekannt.
- 20
- 25
- 30 Die erfindungsgemäße Hydrocyanierung kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor verwendet. Geeignete, gegebenenfalls druckfeste Reaktoren für die semikontinuierliche oder kontinuierliche Ausführung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.
- 35
- 40

- 45 Die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydrocyanierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen er-

neut für die Hydrocyanierung eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Carbonylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch un-
5 gesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und wenigstens einer Verbindung mit einer nucleophilen Gruppe in Gegenwart eines Carbonylierungskatalysators, in dem man als Carbonylierungskatalysator einen Katalysator auf Basis eines Pnicogenchelate-Liganden der allgemeinen Formel I bzw. II ein-
10 setzt.

Auch die erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren umfassen Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, bevorzugt Nickel, Cobalt, Eisen, Ruthenium, Rhodium und Palladium, insbesondere
15 Palladium. Die Herstellung der Metallkomplexe kann wie bereits zuvor bei den Hydroformylierungskatalysatoren und Hydrocyanierungskatalysatoren beschrieben erfolgen. Gleiches gilt für die in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren.

20 Geeignete Olefine für die Carbonylierung sind die allgemein zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung und Hydrocyanierung genannten Olefine.

25 Vorzugsweise sind die Verbindungen mit einer nucleophilen Gruppe, ausgewählt unter Wasser, Alkoholen, Thiolen, Carbonsäureestern, primären und sekundären Aminen.

Eine bevorzugte Carbonylierungsreaktion ist die Überführung von
30 Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Carbonsäuren (Hydrocarboxylierung). Dazu zählt insbesondere die Umsetzung von Ethylen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Propionsäure.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren, umfassend eine erfindungsgemäße P-, As- oder Sb-haltige Verbindung, wie zuvor beschrieben, zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Carbonylierung, Hydrierung, Olefinoligomerisierung und -polymerisierung und zur Metathese.

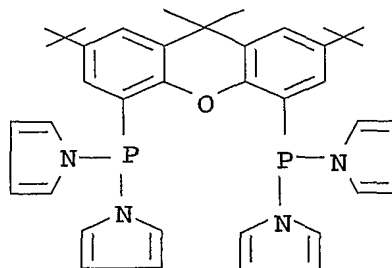
40 Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

45 Es wurden die folgenden Liganden eingesetzt:

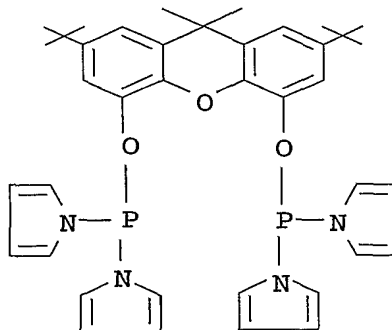
54

5



Ligand A

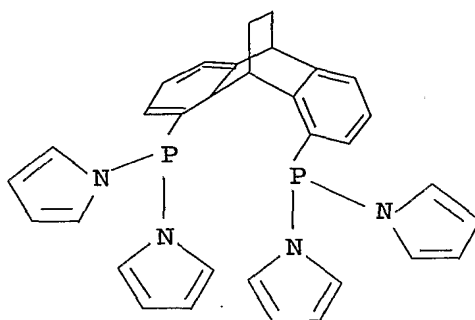
10



15

Ligand B

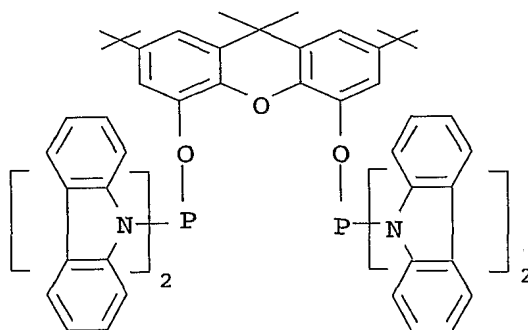
20



25

Ligand C

30



35

Ligand D

40

45

55

5

10

15

20

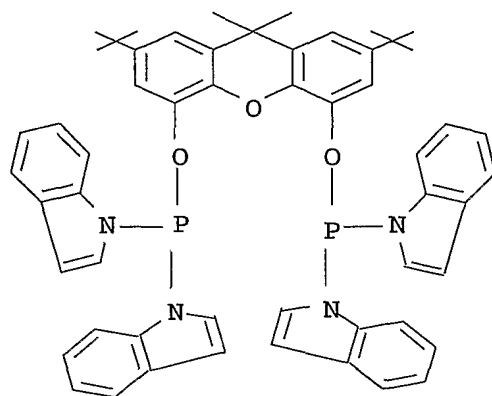
25

30

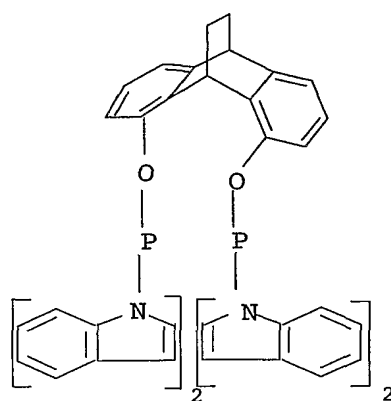
35

40

45

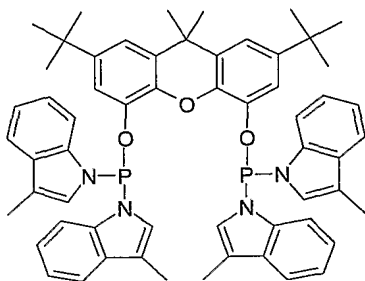


Ligand E



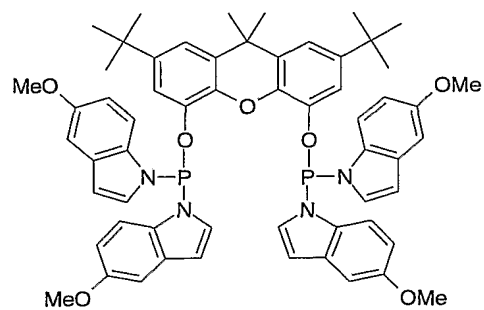
Ligand F

5



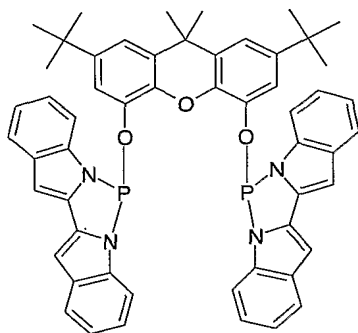
10

Ligand G



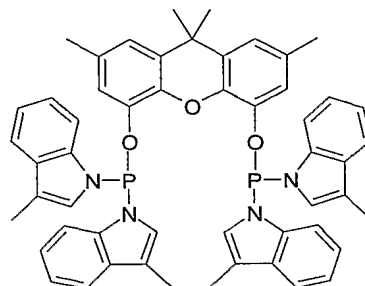
Ligand H

15



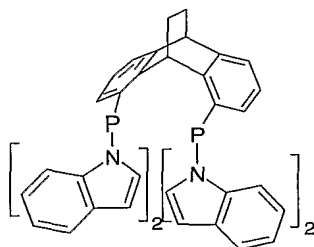
20

Ligand I



Ligand K

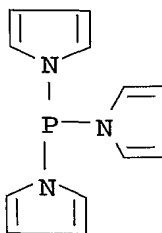
25



30

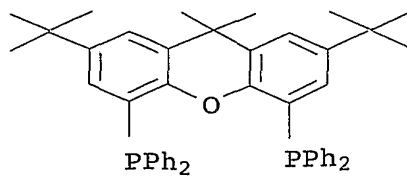
Ligand L

35



Vergleichsligand VLA

40

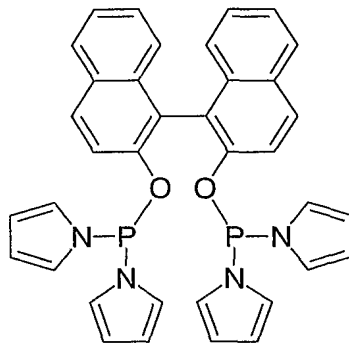


Vergleichsligand VLB

45

57

5



Vergleichsligand VLC

10

Beispiel 1

Synthese von Ligand A

- 15 5,2 g (38 mmol) PCl_3 und 5,1 g (76 mmol) Pyrrol wurden in 200 ml getrocknetem Tetrahydrofuran (THF) unter Argon bei -65°C vorgelegt. 11,5 g (115 mmol) Triethylamin wurden zu diesem Gemisch gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde unter vermindertem
- 20 Druck vom flüssigem Reaktionsgemisch abfiltriert und überschüssiges THF und Triethylamin bei 60°C Übergangstemperatur abdestilliert. Der Rückstand wurde in 50 ml Toluol aufgenommen und dabei ausgefallenes restliches Triethylamin-Hydrochlorid abfiltriert. Die erhaltene Lösung wurde bis zur weiteren Verarbeitung aufbe-
- 25 wahrt.

- 5 g (13,3 mmol) 1,8-Dibrom-3,6-di-tert.-butyl-xanthen wurden in 150 ml getrocknetem THF bei -50°C unter Argon vorgelegt. Es wurden 12,3 ml (30,6 mmol) einer 2,5-molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft und nach Zugabe noch 2 h bei -50°C gerührt, wobei sich ein Niederschlag bildete. Anschließend wurde
- 30 diese Lösung bei -70°C zur vorher hergestellten Toluollösung gegeben. Die Temperatur der exothermen Reaktion wurde durch Kühlen unterhalb von -50°C gehalten. Nach 1 h Rühren wurde die Reaktionsmischung bei vermindertem Druck eingeengt, der Rückstand in
- 35 Dichlormethan aufgenommen, dann erneut eingeengt und nach Zugabe von Hexan gerührt. Der entstandene Feststoff wurde zweimal aus heißem Methanol umkristallisiert. Reiner Ligand A wurde in einer Ausbeute von 1,1 g (13 % der Theorie) erhalten.

40

Beispiel 2

Synthese von Ligand B

- 5 g (13,3 mmol) 1,8-Dibrom-3,6-di-tert-butylxanthen wurden unter
- 45 Argon in THF vorgelegt. Bei -50°C wurden 12,3 ml (30,7 mmol) einer 2,5-molaren n-Butyllithium in Hexanlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h gerührt, wobei eine farblose Suspension

58

entstand. Bei 0 °C wurden 100 ml (100 mmol) einer 1-molaren Lösung von BH₃ in THF zugetropft und die Mischung über Nacht bei 5 bis 15 °C gerührt. Anschließend wurde bei 0 °C mit 25 ml Wasser vorsichtig hydrolysiert. Zur Reaktionsmischung wurde 3 N KOH (aus 5 7,4 g KOH in 32 g H₂O) und 10,4 g 30%ige H₂O₂-Lösung vorsichtig zugegeben und 2 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 18%iger Salzsäure neutralisiert. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase zweimal mit NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet und zur Trockene eingengt. 10 1,8-Dihydroxy-3,6-di-tert-butylxanthen wurde in 4,7 g Ausbeute (100 % d. Th.) erhalten.

5,2 g (38 mmol) PCl₃ und 5,1 g (76 mmol) Pyrrol wurden unter Argon in THF bei -65 °C vorgelegt. Anschließend wurden langsam 1,5 g 15 (114 mmol) Triethylamin zugegeben und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. 4,7 g (13,3 mmol) 1,8-Dihydroxy-3,6-di-tert-butylxanthen in 50 ml THF wurden hierzu bei Raumtemperatur zugegeben, wobei die Temperatur auf 30 °C stieg. Nach Rühren über Nacht wurde der entstandene Feststoff unter vermindertem Druck abfiltriert, der 20 Niederschlag mit THF gewaschen und die vereinigten organischen Phasen eingengt, wobei ein braunes Öl entstand. Das Öl wurde dreimal aus Hexan umkristallisiert. Ligand B wurde in 1,1 g Ausbeute (12 % d. Th.) erhalten.

25 Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Synthese von Ligand VLA (Vergleichsligand) und Lagerung bei Raumtemperatur

Vergleichsligand VLA wurde gemäß K.G. Moloy et al., J. Am. Chem. 30 Soc. 117, S. 7696-7710 (1995) hergestellt. Die Synthese führt zu sauberem Produkt mit einer ³¹P-NMR-Verschiebung von +79 ppm (C₆D₆). Nach Lagerung der Verbindung unter Argon für fünf Tage bei Raumtemperatur konnte eine merkliche Dunkelfärbung festgestellt werden. Nach acht Wochen bildete sich eine teerartige Verbindung, 35 die in der Katalyse nicht mehr eingesetzt werden konnte.

Beispiel 4

Synthese von Ligand C

40 Gemäß Maverick et al. (Inorg. Chem. 36, 5826 (1997)) wurden 66,7 g (240 mmol) 1,8-Dichloranthrachinon, 113,3 g (1,12 mol) KBr, 3,3 g (50 mmol) CuCl₂ und 113,4 ml 85%ige Phosphorsäure in 500 ml Nitrobenzol suspendiert und das Wasser bei 200 °C abdestilliert. Anschließend wurde 72 Stunden unter Rückfluss er- 45 hitzt. Nach Abkühlen wurde der feste Austrag mit Methanol und Dichlormethan aufgenommen, zur Trockene eingengt und mit Aceton gewaschen. Es wurde eine 8:1-Mischung 1,8-Dibromanthra-

59

chinon:1-Brom-8-Chloranthrachinon in einer Ausbeute von 46 g (60 % d. Th.) erhalten.

23,6 g (65 mmol) 1,8-Dibromanthrachinon wurden in 250 ml Methanol
5 suspendiert. Bei 10 °C wurden 9,9 g (260 mmol) NaBH₄ langsam zugegeben und anschließend 2 h bei 0 °C gerührt. Die Mischung wurde auf 800 ml Eis gegossen, gerührt, und bei vermindertem Druck filtriert. Der Feststoff wurde anschließend in 400 ml 18%iger Salzsäure suspendiert und 5 h bei 70 °C gerührt, anschließend wieder
10 unter vermindertem Druck abfiltriert, neutral gewaschen und getrocknet. Der Feststoff wurde mit 14,8 g NaBH₄ in 250 ml Isopropanol bei 85 °C (Rückfluss) 3 h gerührt, mit verdünnter Salzsäure auf pH 7 gebracht, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. 1,8-Dibromanthracen wurde in einer Ausbeute von 16,2 g (74 % d.
15 Th.) erhalten.

100 g (298 mmol) 1,8-Dibromanthracen und 0,63 g (4 mmol) p-tert-Butylcatechol wurden in 800 g Toluol gelöst und innerhalb 5 min im Autoklaven mit 45 bar Ethen begast. Anschließend wurde bei
20 150 °C 3 Tage gerührt. Der Reaktionsaustrag wurde mit 10%iger Natronlauge extrahiert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und eingeeengt. Der Rückstand wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. 1,8-Dibrommethanoanthracen wurde in einer Ausbeute von 60 g (55 % d. Th.) erhalten.
25 ten.

5,2 g (38 mmol) PCl₃ und 5,1 g (76 mmol) Pyrrol wurden unter Argon bei -78 °C in trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt. 11,5 g (114 mmol) Triethylamin wurden zugegeben und die Mischung über
30 Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und überschüssiges Tetrahydrofuran und Triethylamin abdestilliert. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Die Lösung wurde aufbewahrt.

35 4,8 g (13,3 mmol) 1,8-Dibrommethanoanthracen wurden in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran bei -50 °C vorgelegt, anschließend wurden 12,3 ml einer 2,5-molaren n-Butyllithium-Lösung in Hexan (30,6 mmol) zugegeben und 2 h bei -50 °C gerührt. Bei -70 °C wurde diese Mischung zur zuvor hergestellten Lösung von Bis-pyrrolyl-
40 phosphorchlorid in Toluol gegeben, wobei die Temperatur auf -50 °C anstieg. Nach 1 h Rühren wurde eingeeengt und der Feststoff in Dichlormethan aufgenommen, filtriert, das Filtrat eingeeengt und mit Hexan gerührt. Das Produkt wurde aus heißem Methanol umkristallisiert. Ligand C wurde in einer Ausbeute von 1,6 g (23 %
45 d. Th.) erhalten.

60

Beispiel 5

Hydroformylierung eines Buten-/Butangemisches mit Ligand A

- 3,0 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 75 mg Ligand A (57 ppm Rh, Ligand/Rhodium-Verhältnis = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 120 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 11 g Buten-/Butangemisch (45 % 1-Buten, 40 % 2-Buten, 15 % Butane) zugepresst und mittels CO/H_2 (1:1) ein Reaktionsdruck von 20 bar bei 120 °C eingestellt. Nach 4 h wurde der Autoklav über eine Kühlfalle entspannt und beide Reaktionsausträge (Reaktor und Kühlfalle) mittels Gaschromatographie analysiert. Der Umsatz an Butenen betrug 47 %, die Aldehydselektivität 96 % und die Linearität 95 %. (Linearität: Quotient aus n-Aldehyd zu allen gebildeten Aldehyden x 100)

Beispiel 6

Hydroformylierung eines Buten-/Butangemisches mit Ligand B

- 3,0 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 79 mg Ligand B (57 ppm Rh, Ligand/Rhodium = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 120 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 11 g Buten-/Butangemisch (45 % 1-Buten, 40 % 2-Buten, 15 % Butane) zugepresst und 4 h bei 120 °C und 20 bar hydroformyliert. Der Umsatz an Butenen betrug 58 %, die Aldehydselektivität 97 % und die Linearität 94 %.

Beispiel 7

Hydroformylierung eines Buten-/Butangemisches mit Ligand B

- 6,0 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 161 mg Ligand B (112 ppm Rh, Ligand/Rh = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 7,5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1/2$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 6,2 g Buten-/Butangemisch (45 % 1-Buten, 40 % 2-Buten, 15 % Butane) zugepresst und 4 h bei 100 °C und 22 bar hydroformyliert. Der Umsatz an Butenen betrug 85 %, die Aldehydselektivität 89 % und die Linearität 99 %.

40 Beispiel 8

Hydroformylierung von 2-Buten mit Ligand B

- 3,6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 162 mg Ligand B (116 ppm Rh, Ligand/Rhodium = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 7,5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 5,5 g 2-Buten zugepresst und 4 h bei 100 °C und 22 bar hydroformyliert. Der Umsatz

61

an 2-Buten betrug 79 %, die Aldehydselektivität 92 % und die Linearität 95 %.

Beispiel 9

5 Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand B

0,8 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 20,7 mg Ligand B (60 ppm Rh, Ligand/Rhodium = 11/1) wurden separat eingewogen, in je 1,3 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$)
10 begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 2,5 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 98 %, die Aldehydselektivität 83 % und die Linearität 98 %. Der α -Anteil (n-Nonanal + iso-Nonanal) betrug 100 %.

15 Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

Hydroformylierung von 1-Octen mit Vergleichsligand VLA

0,9 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 8 mg Vergleichsligand VLA (60 ppm Rh, Ligand/Rhodium = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Xylol
20 gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 3,0 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 80 °C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 79 %, die Aldehydselektivität 81 % und die Linearität 83 %. Der α -Anteil (n-Nonanal + iso-Nonanal) betrug 99 %.

25

Beispiel 11

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand C

0,9 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 18,5 mg Ligand C (60 ppm Rh, Ligand/Rhodium = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Diphenylether ge-
30 löst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 60 min wurde entspannt, dann wurden 3,0 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Die Linearität betrug 98 % und der α -Anteil (n-Nonanal + iso-Nonanal) 100 %.

35

Beispiel 12

Hydroformylierung von 2-Octen mit Ligand C

40 6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 124 mg Ligand C (119 ppm Rh, Ligand/Rhodium = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 10 g 2-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Die Linearität be-
45 trug 99 % und der α -Anteil (n-Nonanal + iso-Nonanal) 100 %.

62

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

Hydroformylierung von 2-Octen mit Vergleichsligand VLA

0,9 mg Rh(CO)₂acac und 8 mg Vergleichsligand VLA (60 ppm Rh, Li-
5 gand/Rhodium = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Xylol
gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas (CO:H₂ =
1:1) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 3,0 g
2-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert.
Die Umsatz betrug 74 %, die Aldehydselektivität 44 % und die Li-
10 nearität 51 %. Der α-Anteil (n-Nonanal + iso-Nonanal) betrug
85 %.

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

Hydroformylierung eines Buten-/Butan-Gemisches mit Vergleichsli-
15 gand VLB

6 mg Rh(CO)₂acac und 96,5 mg Vergleichsligand VLB (102 ppm Rh, Li-
gand/Rhodium = 6/1) wurden separat eingewogen, in je 5 g Xylol
gelöst, vermischt und bei 110 °C mit 20 bar Synthesegas (CO:H₂ =
20 1:1) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 13,4 g Bu-
ten-/Butan-Gemisch (45 % 1-Buten, 40 % 2-Buten, 15 % Butane) zu-
gegeben und 3,5 h bei 110 °C und 20 bar hydroformyliert. Der
Umsatz an Butenen betrug 50 %, die Aldehydselektivität 100 % und
die Linearität 95 %. Das nicht umgesetzte Olefin bestand aus-
25 schließlich aus 2-Buten, d. h. aus dem Gemisch wurde nur das
1-Buten umgesetzt.

Vergleichsligand VLB wurde gemäß Angew. Chem. 111, 349 (1999)
hergestellt.

30

Beispiel 15 (Synthese von Ligand D)

5,2 g (38 mmol) PCl₃ und 12,7 g (76 mmol) Carbazol wurden in
200 ml getrocknetem Tetrahydrofuran (THF) unter Argon bei -65 °C
35 vorgelegt. 11,5 g (115 mmol) Triethylamin wurden zu diesem Ge-
misch gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtempe-
ratur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde unter vermin-
dertem Druck vom flüssigem Reaktionsgemisch abfiltriert und über-
schüssiges THF und Triethylamin bei 60 °C Übergangstemperatur ab-
40 destilliert. Der Rückstand wurde in 50 ml Toluol aufgenommen und
dabei ausgefallenes restliches Triethylamin-Hydrochlorid abfil-
triert. Die erhaltene Lösung wurde bis zur weiteren Verarbeitung
aufbewahrt.

45 5 g (13,3 mmol) 1,8-Dibrom-3,6-di-tert.-butyl-xanthen wurden in
150 ml getrocknetem THF bei -50 °C unter Argon vorgelegt. Es wur-
den 12,3 ml (30,6 mmol) einer 2,5-molaren Lösung von n-Butylli-

63

thium in Hexan zugetropft und nach Zugabe noch 2 h bei -50 °C gerührt, wobei sich ein Niederschlag bildete. Anschließend wurde diese Lösung bei -70 °C zur vorher hergestellten Toluollösung gegeben. Die Temperatur der exothermen Reaktion wurde durch Kühlen
5 unterhalb von -50 °C gehalten. Nach 1 h Rühren wurde die Reaktionsmischung bei vermindertem Druck eingeengt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, dann erneut eingeengt und nach Zugabe von Hexan gerührt. Der entstandene Feststoff wurde zweimal aus heißem Methanol umkristallisiert. Reiner Ligand D, der im ^{31}P -NMR
10 (CDCl_3) ein Singulett bei +125 ppm zeigte.

Beispiel 16 (Vergleichsbeispiel)

Lagerung von Vergleichsligand VLC bei Raumtemperatur

15 Vergleichsligand VLC wurde gemäß US 5,710,344 hergestellt. Die Synthese führt zu sauberem Produkt mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung von +69 ppm (C_6D_6). Nach Lagerung der Verbindung unter Argon für 10 Tage bei Raumtemperatur konnte eine merkliche Dunkelfärbung festgestellt werden. Eine ^{31}P -NMR-Untersuchung zeigte einen Li-
20 gandabbau von 20 %.

Beispiel 17 (Vergleichsbeispiel)

Hydroformylierung von 1-Octen vor Lagerung bei Raumtemperatur

25 1,6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ (Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat) und 36,9 mg Vergleichsligand VLC (106 ppm Rh, Ligand:Metall = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Palatinol-AH® (Phthalsäureester von 2-Ethylhexanol der BASF Aktienges.) gelöst, vermischt und in einem 100 ml-Autoklaven bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 =$
30 1:1) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 3 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 98 %, die Aldehydselektivität 59 % und die Linearität 99 %. Die Selektivität zu internen Octenen betrug 41 %.

35 Beispiel 18 (Vergleichsbeispiel)

Hydroformylierung von 1-Octen nach Lagerung bei Raumtemperatur

1,6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 36,9 mg Vergleichsligand VLC (106 ppm Rh, Ligand:Metall = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Pa-
40 latinol-AH® gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 3 g 1-Octen mit der Spritze zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 20 %, die Aldehydselektivität 5 % und die Linearität 71 %. Die Selektivität zu internen
45 Octenen betrug 95 %.

64

Beispiel 19

Hydroformylierung von 2-Buten mit Ligand D

6,0 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 238 mg Ligand D (117 ppm Rh, Ligand:Metall = 9/1) wurden separat eingewogen, in je 7,5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 5,3 g 2-Buten zugepresst und 4 h bei 100 °C und 22 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 25 %, die Aldehydselektivität 92 % und die Linearität 45 %.

10

Eine ^{31}P -NMR-Untersuchung des Reaktionsaustrages zeigte keine Abbauprodukte des Liganden. Der Reaktionsaustrag war eine gelbe homogene Lösung. Bei Ligand B wurde nach der Hydroformylierung ein roter Niederschlag beobachtet; bei den substituierten Pyrrolen

15 konnte ein roter Niederschlag nicht festgestellt werden.

Beispiel 20

Versuche zur Ligandstabilität von Ligand D

20 Ligand D wurde in CH_2Cl_2 gelöst und mit warmem Wasser in Gegenwart von Luft gewaschen. Es konnte keine Farbveränderung festgestellt werden. Eine ^{31}P -NMR-Untersuchung zeigte keine Abbauprodukte. Anschließend wurde der Ligand für vier Wochen bei Raumtemperatur unter Lichteinfluss gelagert. Es konnte auch hier keine Farbveränderung festgestellt werden. Eine ^{31}P -NMR-Untersuchung zeigte

25 keine Abbauprodukte.

Beispiel 21

Hydroformylierung von 3-Hexen mit Ligand E

30

5,4 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 174 mg Ligand E (107 ppm Rh, Ligand:Metall = 9/1) wurden separat eingewogen, in je 7,5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 5 g 3-Hexen zugepresst und 4 h bei 120 °C und 12 bar hydroformyliert ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$). Der Umsatz betrug 58 %, die Aldehydselektivität 87 % und die Linearität 98 %.

35

Beispiel 22

40 Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand E

5,1 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 342 mg Ligand E (100 ppm Rh, Ligand:Metall = 20/1) wurden separat eingewogen, in je 5 g Palatinol-AH® gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) begast. Nach 60 min wurde entspannt, dann wurden 10 g 1-Octen zugepresst und 2 h bei 120 °C und 20 bar hydroformyliert

45

65

(CO:H₂ = 1:1). Der Umsatz betrug 100 %, die Aldehydselektivität 79 % und die Linearität 95 %.

Beispiel 23

5 Hydroformylierung von Buten-/Butangemisch mit Ligand E

5,0 mg Rh(CO)₂acac und 170 mg Ligand E (94 ppm Rh, Ligand:Metall = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 6 g Toluol gelöst, vermischt und bei 120 °C mit 10 bar Synthesegas (CO:H₂ = 1:2) begast.

- 10 Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 9 g Buten-/Butangemisch (45 % 1-Buten, 40 % 2-Buten, 15 % Butane) zugepresst und 4 h bei 120 °C und 17 bar hydroformyliert (CO:H₂ = 1:1). Der Umsatz an Butenen betrug 91 %, die Aldehydselektivität 100 % und die Linearität 91 %.

15

Eine ³¹P-NMR-Untersuchung des Reaktionsaustrages zeigte keine Abbauprodukte des Liganden. Der Reaktionsaustrag war eine gelbe homogene Lösung. Ein roter Niederschlag konnte nicht festgestellt werden. Der Versuch wurde im selben Autoklaven wiederholt und

- 20 lieferte dasselbe Ergebnis.

Beispiel 24

Versuche zur Ligandstabilität von Ligand E

- 25 Ligand E wurde in CH₂Cl₂ gelöst und mit warmem Wasser in Gegenwart von Luft gewaschen. Es konnte keine Farbveränderung festgestellt werden. Eine ³¹P-NMR-Untersuchung zeigte keine Abbauprodukte. Anschließend wurde der Ligand für vier Wochen bei Raumtemperatur unter Lichteinfluss gelagert. Es konnte auch hier keine Farb-
- 30 veränderung festgestellt werden. Eine ³¹P-NMR-Untersuchung zeigte keine Abbauprodukte.

Beispiel 25

Reaktion von Ligand E mit Säuren

35

In einer Stickstoff-Glove-Box wurde Ligand E in Toluol mit Rh(CO)₂acac und wässriger H₃PO₄ 4 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde von der gelben, homogenen Reaktionsmischung ein ³¹P-NMR gemessen. Es konnten keine Spuren von Abbauprodukten festgestellt

- 40 werden.

Beispiel 26

Reaktion von Ligand E mit Luft in Gegenwart von Katalysatoren

- 45 Ligand E wurde mit Rh(CO)₂acac in Toluol gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur an Luft gerührt. Eine ³¹P-NMR-Untersuchung zeigte, dass der Ligand zu 100 % zum Dioxid oxidiert war. Anschließend

66

wurde H_3PO_4 zugesetzt und erneut über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine ^{31}P -NMR-Untersuchung zeigte, dass das Dioxid vollständig unverändert vorlag. Aus diesem Versuch ist ersichtlich, dass Ligand E zwar wie alle Phosphor-Liganden in Gegenwart von Metallen und Luft oxidiert werden kann, dass die gebildeten Oxide jedoch nicht zu störenden Abbauprodukten weiter reagieren.

Beispiel 27

Hydroformylierung von Buten-/Butangemisch mit Ligand F

10

Ligand F zeigt im ^{31}P -NMR (C_6D_6) ein Singulett bei +105 ppm.

5,9 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 158 mg Ligand E (106 ppm Rh, Ligand:Metall = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 7,5 g Toluol gelöst, vermisch und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) begast. Nach 60 min wurde entspannt, dann wurden 5,9 g Buten-/Butangemisch (45 % 1-Buten, 40 % 2-Buten, 15 % Butane) zugespresst und 4 h bei 120 °C und 20 bar hydroformyliert ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$). Der Umsatz an Butenen betrug 87 %, die Aldehydselektivität 90 % und die Linearität 94 %.

Eine ^{31}P -NMR-Untersuchung des Reaktionsaustrages zeigte keine Abbauprodukte des Liganden. Der Reaktionsaustrag war eine gelbe homogene Lösung. Ein roter Niederschlag konnte nicht festgestellt werden. Der Versuch wurde im selben Autoklaven wiederholt und lieferte dasselbe Ergebnis.

Beispiel 28

Kontinuierliche Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand E

30

In einer kontinuierlich betriebenen Apparatur bestehend aus Autoklav, Druckabscheider, Wischblattverdampfer (betrieben bei 140 °C) und Mischbehälter wurde 1-Octen bei einem Druck von 20 bar und einer Temperatur von 120 °C (100 ppm Rh, Ligand-Metall-Verhältnis = 20:1) mit Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) hydroformyliert. Dabei wurde über einen Zeitraum von 10 Tagen im Mittel folgendes Ergebnis erhalten: 61 % Umsatz, 60 % Aldehydselektivität, 84 % Linearität. Über den gesamten Zeitraum wurden weder Rhodium noch Ligand ergänzt. Nach Beendigung des Versuchs lag eine homogene, hellgelbe Lösung vor. Unspezifische Ligandzersetzung konnte nicht nachgewiesen werden.

Beispiel 29

Synthese von Ligand G

- 15,6 g (118,9 mmol) 3-Methylindol (Ligand G) wurden bei Raumtemperatur in 400 g Toluol gelöst und auf -75 °C abgekühlt. Anschließend wurden zunächst 56,9 g (563,4 mmol) Triethylamin und dann 8,14 g (59,4 mmol) PCl_3 mittels einer Spritze zugegeben. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 16 h unter Rückfluss gekocht. Danach wurden 13,7 g (38,8 mmol) Xanthendiol als Suspension in Toluol bei Raumtemperatur zugegeben und die Mischung über Nacht unter Rückfluss gekocht. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und einmal mit Toluol nachgewaschen. Nach Einengen der organischen Phasen wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über eine 4 x 20 cm große Silica 60 Säule mit 300 ml Dichlormethan gewaschen. Die Waschlösung wurde eingeeengt, dann wurden 100 ml Methanol zugefügt, wobei eine weiße klebrige Masse entstand, die vom Lösungsmittel abdekantiert wurde. Nach Rühren mit Pentan erhielt man das Produkt als feinen weißen Feststoff in 64 % Ausbeute.
- 20 (^{31}P -NMR: 105 ppm).

Beispiel 30

Hydroformylierung von Buten-/Butangemisch mit Ligand G

- 4,4 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 156 mg Ligand G (98 ppm Rh, Ligand:Metall = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 6,4 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 4,9 g Buten-/Butangemisch (45 % 1-Buten, 40 % 2-Buten, 15 % Butane) zugepresst und 4 h bei 110 °C und 15 bar hydroformyliert ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$). Der Umsatz an Butenen betrug 96 %, die Aldehydselektivität 100 % und die Linearität 93 %.

Beispiel 31

35 Synthese von Ligand H

- 35,6 g (242 mmol) 5-Methoxyindol wurden bei Raumtemperatur in 1 l Toluol gelöst und auf -75 °C abgekühlt. Anschließend wurden zunächst 123 g (1222 mmol) Triethylamin und dann 16,5 g (120,4 mmol) PCl_3 mittels einer Spritze zugegeben. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 16 h bei 90 bis 100 °C gerührt. Danach wurden 19 g (52,5 mmol) Xanthendiol als Suspension in Toluol bei Raumtemperatur zugegeben und die Mischung über Nacht bei 90 bis 100 °C gerührt. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und einmal mit Toluol nachgewaschen. Nach Einengen der organischen Phasen wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über eine 4 x 20 cm

68

große Silica 60 Säule dreimal mit je 250 ml Dichlormethan gewaschen. Die Waschlösung wurde eingengt, dann wurden 100 ml Methanol zugefügt, wobei eine weiße klebrige Masse entstand, die vom Lösungsmittel abdekantiert wurde. Nach Rühren mit Pentan erhielt
5 man das Produkt als feinen weißen Feststoff in 64 % Ausbeute.
(³¹P-NMR: 108 ppm).

Beispiel 32

Hydroformylierung von Buten-/Butangemisch mit Ligand H

10

3,0 mg Rh(CO)₂acac und 61 mg Ligand H (116 ppm Rh, Ligand:Metall = 5/1) wurden separat eingewogen, in je 3,7 g Toluol gelöst, vermischt und bei 120 °C mit 10 bar Synthesegas (CO:H₂ = 1:2) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 3,0 g Buten-/Butangemisch
15 misch (45 % 1-Buten, 40 % 2-Buten, 15 % Butane) zugepresst und 4 h bei 120 °C und 17 bar hydroformyliert (CO:H₂ = 1:1). Der Umsatz an Butenen betrug 98 %, die Aldehydselektivität 80 % und die Linearität 93 %.

20 Beispiel 33

Synthese von Ligand I

a) Synthese von Bisindolyl:

25 Unter Stickstoff wurden 120 ml THF vorgelegt und 37 ml (425 mmol) Oxalylchlorid zugetropft. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde in 1 h eine Lösung von 90 g (840 mmol) o-Toluidin und 117 ml (840 mmol) Triethylamin in 190 ml THF zugetropft. Es wurde 2 h bei 0 °C gerührt, dann ließ man auf Raumtemperatur unter Rühren erwärmen.
30 Vorsichtig wurden ca. 600 ml Wasser, dann 900 ml Ethylacetat zugegeben und auf 100 °C erwärmt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Petrolether gewaschen. Ausbeute: 65 %.

Zu 600 ml tert.-Butanol wurden unter Rühren 33,5 g (859 mmol) Kalium gegeben und bei 50 °C 4 h gerührt, bis das Kalium vollständig umgesetzt war. Anschließend wurden 46 g (172 mmol) N,N-Bis-o-tolylloxamid zugegeben. Im Sandbad wurde erhitzt, bei 88 °C destillierte das tert.-Butanol vollständig ab. Als das Solvens entfernt war, stieg die Temperatur auf 190 °C und ein weißer voluminöser
40 Feststoff sublimierte ab. Die Reaktionstemperatur stieg danach auf 300 °C an und wurde über 1 h gehalten. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Vorsichtig wurden 300 ml Wasser zugegeben. Der Feststoff wurde abgesaugt und mit 200 ml Ethanol unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Feststoff abgesaugt,
45 mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 50 %.

69

b) Synthese von Ligand I:

8,8 g (38 mmol) Bisindolyl wurden bei -78 °C in 150 ml THF vorgelegt und mit 5,2 g (38 mmol) PCl_3 versetzt. Anschließend wurden
5 15 g (150 mmol) Triethylamin zugegeben, und die Mischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. 6,7 g Xanthendiol wurden in 100 ml THF suspendiert, zur Reaktionsmischung hinzugegeben, und anschließend wurde die Mischung über Nacht am Rückfluss gekocht. Das Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert, vom Fil-
10 trat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgerührt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 40 %. (^{31}P -NMR: 78 ppm).

Beispiel 34

15 Hydroformylierung von Buten-/Butangemisch mit Ligand I

5,1 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 175 mg Ligand I (101 ppm Rh, Ligand:Metall = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 9 g THF gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) begast.
20 Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 2,5 g Buten-/Butangemisch (45 % 1-Buten, 40 % 2-Buten, 15 % Butane) zugepresst und 4 h bei 120 °C und 17 bar hydroformyliert ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$). Der Umsatz an Butenen betrug 40 %, die Aldehydselektivität 98 % und die Linearität 68 %.

25

Beispiel 35

Synthese von Ligand K

9 g (69 mmol) Ligand K wurden in Xylol gelöst und bei -20 °C mit
30 5,4 g (39 mmol) PCl_3 versetzt. Anschließend wurden langsam 20 ml (145 mmol) Triethylamin zugegeben, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht bei 130 °C gerührt. 6,6 g (17 mmol) Tetramethylxanthendiol wurden bei Raumtemperatur zugegeben, und die Mischung wurde 4 h gerührt, dann über Nacht bei 150 °C gekocht. Das
35 entstandene Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert, das Xylol im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde über Aktivkohle und Kieselgel gereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute: 37 %. (^{31}P -NMR: 106 ppm)

40 Beispiel 36

Hydroformylierung von Buten-/Butangemisch mit Ligand K

5,1 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 166 mg Ligand K (101 ppm Rh, Ligand:Metall = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 7,5 g Toluol gelöst,
45 vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 5,0 g Buten-/Butangemisch (45 % 1-Buten, 40 % 2-Buten, 15 % Butane) zugepresst

70

und 4 h bei 120 °C und 17 bar hydroformyliert ($\text{CO:H}_2 = 1:1$). Der Umsatz an Butenen betrug 94 %, die Aldehydselektivität 98 % und die Linearität 90 %.

5 Beispiel 37

Hydroformylierung von Buten-/Butangemisch mit Ligand L

Die Synthese von Ligand L erfolgt analog zum Pyrrolderivat.

- 10 5,9 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 171 mg Ligand L (116 ppm Rh, Ligand:Metall = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 7,5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO:H}_2 = 1:2$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 5,9 g Buten-/Butangemisch (45 % 1-Buten, 40 % 2-Buten, 15 % Butane) zugepresst
- 15 und 4 h bei 100 °C und 17 bar hydroformyliert ($\text{CO:H}_2 = 1:1$). Der Umsatz an Butenen betrug 16 %, die Aldehydselektivität 100 % und die Linearität 94 %.

20

25

30

35

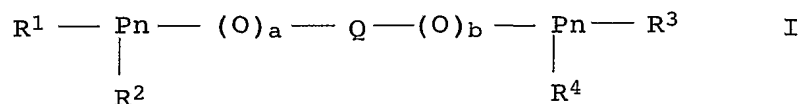
40

45

Patentansprüche

1. Pnicogenchelatatverbindungen der allgemeinen Formel I

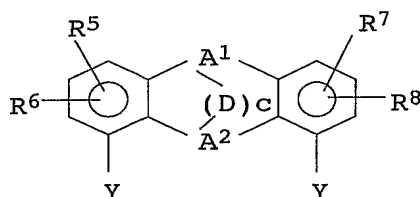
5



10 in der

Q eine Brückengruppe der Formel

15



20 ist,

worin

25

A¹ und A² unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei

R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

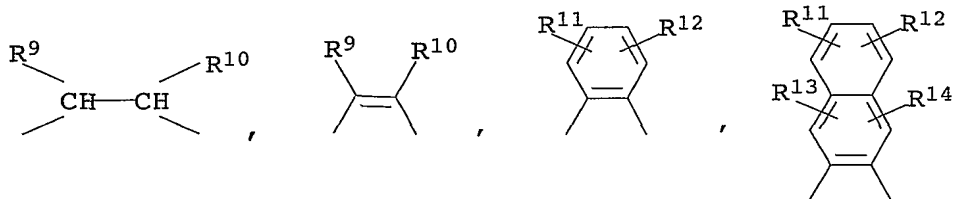
30

R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

35

D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen

40



45

ist, in denen

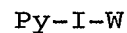
72

- R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C₃- bis C₄-Alkylenbrücke verbunden sind,
- 5 R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E²E³⁺X⁻, Acyl oder Nitro stehen,
- 10 c 0 oder 1 ist,
- Y eine chemische Bindung darstellt,
- 15 R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f, COO-M⁺, SO₃R^f, SO₃M⁺, NE¹E², NE¹E²E³⁺X⁻, Alkylen-NE¹E²E³⁺X⁻, OR^f, SR^f, (CHR^gCH₂O)_xR^f, (CH₂N(E¹))_xR^f, (CH₂CH₂N(E¹))_xR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl
- 20 oder Cyano stehen,
- worin
- 25 R^f, E¹, E² und E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,
- R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
- 30 M⁺ für ein Kation steht,
- X⁻ für ein Anion steht, und
- x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht,
- 35 oder
- R⁵ und/oder R⁷ zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen
- 40 stehen,
- a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten
- 45 Pn für ein Pnicogenatom ausgewählt aus den Elementen Phosphor, Arsen oder Antimon steht,

73

und

5 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander für Hetaryl, Hetaryloxy, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy oder eine NE^1E^2 -Gruppe stehen, mit der Maßgabe, dass R^1 und R^3 über das Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppen sind oder worin R^1 gemeinsam mit R^2 und/oder R^3 gemeinsam mit R^4 eine mindestens eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppe enthaltende zweibindige Gruppe E der Formel



15 worin

Py eine Pyrrolgruppe ist,

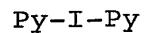
20 I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b , NRC oder CR^hR^i steht,

W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl oder Hetaryloxy steht,

25 und

R^h und R^i unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

30 oder eine über die Stickstoffatome an das Pnicogenatom Pn gebundene Bispyrrolgruppe der Formel



35 bilden.

2. Pnicogenchelatverbindungen gemäß Anspruch 1, in denen Pn für ein Phosphoratom steht.

40 3. Pnicogenchelatverbindungen gemäß Anspruch 1, in denen R^1 und R^3 für unsubstituierte, über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom gebundene Pyrrolyl- oder Imidazolyl-Gruppen stehen.

45

74

4. Pnicogenchelatatverbindungen gemäß Anspruch 1, in denen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom gebundene, unsubstituierte Pyrrolyl- oder Imidazolyl-Gruppen stehen.

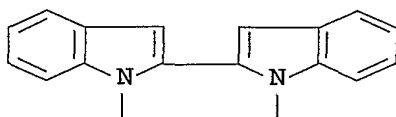
5

5. Pnicogenchelatatverbindungen gemäß Anspruch 1, in denen R^1 und R^3 für eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom gebundene, Pyrrolgruppe ausgewählt aus den Gruppen Indolyl, Pyrazolyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, Triazolyl, Purinyl oder Carbazolyl stehen.

10

6. Pnicogenchelatatverbindungen gemäß Anspruch 1, in denen R^1 gemeinsam mit R^2 und/oder R^3 gemeinsam mit R^4 eine gegebenenfalls substituierte Bisindoldiyl-Gruppe der Formel

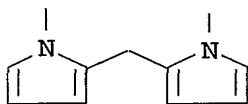
15



20

oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-pyrroldiyl-methan-Gruppe der Formel

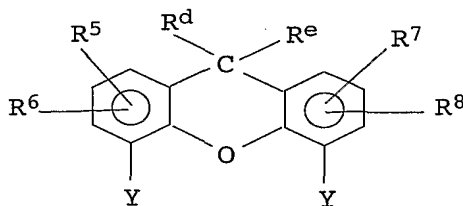
25



bilden.

- 30 7. Pnicogenchelatatverbindungen gemäß Anspruch 1, in denen die Brückengruppe Q für eine Xanthendiyl-Gruppe der Formel

35



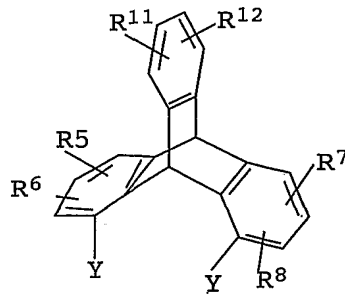
40

steht, in der R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und Y die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocyloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

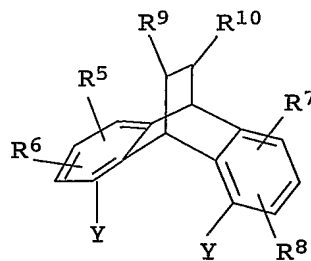
45

8. Pnicogenchelatatverbindungen gemäß Anspruch 1, in denen die Brückengruppe Q für eine Triptycendiyl-Gruppe der Formel

75

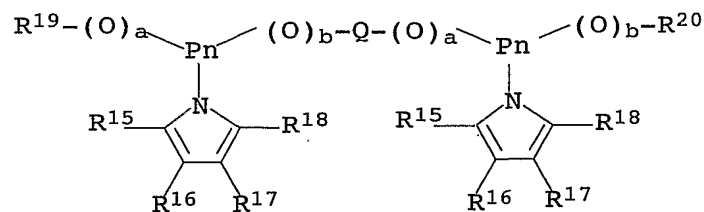


oder der Formel



steht, in denen R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

9. Pnicogenchelatatverbindungen der allgemeinen Formel II



(II)

worin

R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $W'COOR^k$, $W'COO-M^+$, $W'(SO_3)R^k$, $W'(SO_3)-M^+$, $W'PO_3(R^k)(R^1)$, $W'(PO_3)^{2-}(M^+)_2$, $W'NE^4E^5$, $W'(NE^4E^5E^6)^+X^-$, $W'OR^k$, $W'SR^k$, $(CHR^1CH_2O)_YR^k$, $(CH_2NE^4)_YR^k$, $(CH_2CH_2NE^4)_YR^k$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

76

W' für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder eine
zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20
Brückenatomen steht,

5 R^k, E⁴, E⁵, E⁶ jeweils gleiche oder verschiedene Reste,
ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder
Aryl bedeuten,

10 R¹ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

X⁻ für ein Anionäquivalent steht und

15 y für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ zu-
sammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie
gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2
20 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

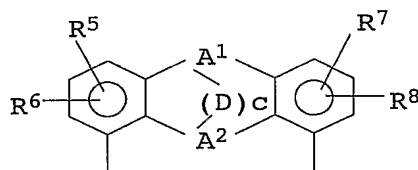
mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷
oder R¹⁸ nicht für Wasserstoff steht, und dass R¹⁹ und R²⁰
nicht mit einander verknüpft sind,

25 R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocy-
cloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten,

30 Pn für ein Pnicogenatom, ausgewählt aus den Elementen Phos-
phor, Arsen oder Antimon, bevorzugt für Phosphor, steht,

35 Q eine Brückengruppe der Formel



40

ist,

45 worin

77

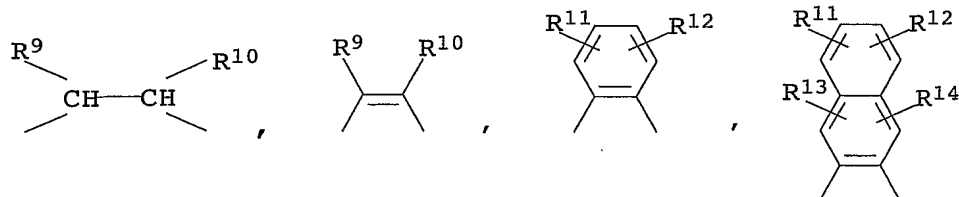
A¹ und A² unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei

5 R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

10 R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

15 D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen

15



20

ist, in denen

25 R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C₃- bis C₄-Alkylenbrücke verbunden sind,

30 R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E²E³+X⁻, Acyl oder Nitro stehen,

35 c 0 oder 1 ist,

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f, COO-M⁺, SO₃R^f, SO₃M⁺, NE¹E², NE¹E²E³+X⁻, Alkylen-NE¹E²E³+X⁻, OR^f, SR^f, (CHR^gCH₂O)_xR^f, (CH₂N(E¹))_xR^f, (CH₂CH₂N(E¹))_xR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

40

worin

45

78

R^f , E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste,
ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl
bedeuten,

5 R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

10

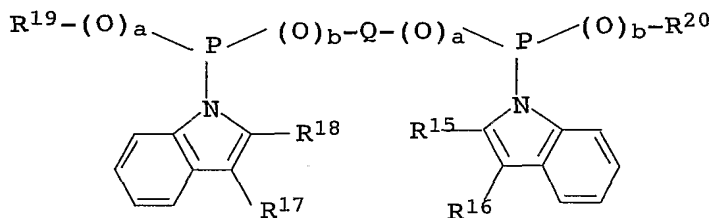
x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht,

oder

15 R^5 und/oder R^7 zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoff-
atomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein
kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen
stehen.

20 10. Verbindungen der Formel II gemäß Anspruch 9, die ausgewählt
sind unter Verbindungen der allgemeinen Formeln II.1 bis II.3

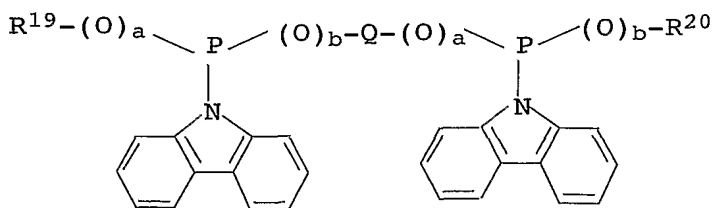
25



30

(II.1)

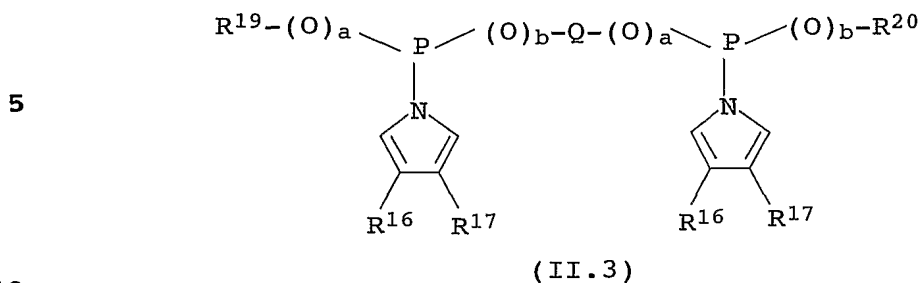
35



40

(II.2)

45



worin

15 R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , Q , a und b die in Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen besitzen, wobei in der Formel II.3 wenigstens einer der Reste R^{16} oder R^{17} nicht für Wasserstoff steht,

R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

20

11. Katalysatoren, umfassend Pnicogenchelatkomplexe mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, die als Liganden mindestens eine Pnicogenchelatverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 enthalten.

25

12. Katalysatoren gemäß Anspruch 11, in denen das Metall ausgewählt ist aus Kobalt, Rhodium, Ruthenium oder Iridium.

30 13. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 11 oder 12 definiert.

35 14. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und/oder Alkoholen durch die Hydroformylierung von C_3 - C_{20} -Olefinen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur mittels CO/H_2 -Gemischen in Gegenwart einer homogen im Reaktionsmedium gelösten Metallkomplexverbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Katalysator und freiem Liganden, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator Pnicogenchelatkomplexe gemäß Anspruch 11 einsetzt und als freien Liganden Pnicogenchelatverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

45

80

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Reaktionsmischung ein molares Verhältnis von Ligand zu Metall der VIII. Nebengruppe von 1:1 bis 1000:1 einstellt.
- 5 16. Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, bei dem man
- a) Buten oder ein Buten enthaltendes C₄-Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Erhalt eines
10 n-Valeraldehyd enthaltenden Hydroformylierungsprodukts hydroformyliert, wobei der Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der allgemeinen Formeln I oder II, wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, umfasst,
15
- b) gegebenenfalls das Hydroformylierungsprodukt einer Auftrennung unter Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzieht,
20
- c) das in Schritt a) erhaltene Hydroformylierungsprodukt oder die in Schritt b) erhaltene an n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion einer Aldolkondensation unterzieht,
25
- d) die Produkte der Aldolkondensation mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen hydriert, und
- e) gegebenenfalls die Hydrierprodukte einer Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion unterzieht.
30
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei der Ligand ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel II, wie in einem der Ansprüche 9 oder 10 definiert.
35
18. Verwendung eines Katalysators, umfassend wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I oder II zur Hydroformylierung, Carbonylierung, Hydrocyanierung oder zur Hydrierung.
40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/03543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/00 C07F9/572 C07F9/74 C07F9/92

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 01 58589 A (BASF AG ;HOFMANN PETER (DE); AHLERS WOLFGANG (DE); PACIELLO ROCCO) 16 August 2001 (2001-08-16) page 4, line 1 -page 10, line 11; claims 1-6	1-18
A	WO 98 19985 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO., USA;DSM N.V.) 14 May 1998 (1998-05-14) Liganden 4-6 page 3 -page 12; examples 2,13,15,18-20,23	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2002

Date of mailing of the international search report

06/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/03543

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0158589	A	16-08-2001	DE 10005794 A1	16-08-2001
			DE 10052462 A1	02-05-2002
			AU 3546101 A	20-08-2001
			WO 0158589 A1	16-08-2001
WO 9819985	A	14-05-1998	US 5710344 A	20-01-1998
			CN 1236353 A	24-11-1999
			DE 69705858 D1	30-08-2001
			DE 69705858 T2	11-04-2002
			EP 0937022 A1	25-08-1999
			JP 2001503426 T	13-03-2001
			WO 9819985 A1	14-05-1998
JP 2002047294	A	12-02-2002	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03543

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F9/00 C07F9/572 C07F9/74 C07F9/92

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 01 58589 A (BASF AG ; HOFMANN PETER (DE); AHLERS WOLFGANG (DE); PACIELLO ROCCO) 16. August 2001 (2001-08-16) Seite 4, Zeile 1 -Seite 10, Zeile 11; Ansprüche 1-6	1-18
A	WO 98 19985 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO., USA; DSM N.V.) 14. Mai 1998 (1998-05-14) Liganden 4-6 Seite 3 -Seite 12; Beispiele 2, 13, 15, 18-20, 23	1-18

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. August 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/09/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0158589	A	16-08-2001	DE	10005794 A1	16-08-2001
			DE	10052462 A1	02-05-2002
			AU	3546101 A	20-08-2001
			WO	0158589 A1	16-08-2001
WO 9819985	A	14-05-1998	US	5710344 A	20-01-1998
			CN	1236353 A	24-11-1999
			DE	69705858 D1	30-08-2001
			DE	69705858 T2	11-04-2002
			EP	0937022 A1	25-08-1999
			JP	2001503426 T	13-03-2001
			WO	9819985 A1	14-05-1998
JP 2002047294	A	12-02-2002	KEINE		